



Universidad Pública de Navarra

Departamento de Ingeniería Eléctrica y Electrónica

**CONTRIBUCIÓN AL DESARROLLO DE
REFRACTÓMETROS DE FIBRA ÓPTICA
BASADOS EN RESONANCIAS DE MODOS CON
PÉRDIDAS**

Memoria de la tesis doctoral realizada por

Pedro Sánchez Zábal

Directores:

Prof. Carlos Ruiz Zamarreño

Prof. Francisco Javier Arregui San Martín

Pamplona, 2017

**TESIS DOCTORAL: “CONTRIBUCIÓN AL DESARROLLO DE
REFRACTÓMETROS DE FIBRA ÓPTICA BASADOS EN
RESONANCIAS DE MODOS CON PÉRDIDAS”**

Autor: Pedro Sánchez Zábal

Directores: Prof. Carlos Ruiz Zamarreño

Prof. Francisco J. Arregui San Martín

Tribunal nombrado para evaluar la citada Tesis Doctoral:

Presidente: _____

Secretario: _____

Vocal: _____

Revisores externos:

Acuerda otorgar la calificación de:

En Pamplona, a _____ de _____ de 20____

*“I thank whatever gods may be for my unconquerable soul. I am the master
of my fate; I am the captain of my soul.”*

William Henley

Compendio de Publicaciones

El contenido de esta tesis esta presentado en formato de compendio de publicaciones, e incluye en su cuerpo las siguientes contribuciones originales:

1. Journal of Optics 12, 095503 (2010), “Generation of lossy mode resonances by deposition of high refractive-index coatings on uncladded multimode optical fibers”, I. Del Villar, C. R. Zamarreño, P. Sánchez, M. Hernaez, C. F. Valdivielso, F. J. Arregui and I. R. Matías

2. IEEE Photonics Technology Letters, 22, pp.1778-1780, (2010), “Dual-peak resonance-based optical fiber refractometers”, C. R. Zamarreño, P. Sánchez, M. Hernaez, I. D. Villar, C. Fernandez-Valdivielso, I. R. Matías and F. J. Arregui

3. Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, 8421, art. no.84216B, (2012), “SnO₂ based optical fiber refractometers”, Sánchez, P., Zamarreño, .C.R., Hernaez, M., Del Villar, I., Matias, I.R., Arregui, F.J.

4. Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, 9517, art. no. 95171V (2015), “High-sensitive lossy mode resonance-based optical fiber refractometers by means of sputtered indium oxide thin-films”, Sánchez, P., Zamarreño, .C.R., Hernaez, M., Del Villar, I., Matias, I.R., Arregui, F.J.

5. Sensors and Actuators B, 202, pp. 154-159, (2014), “Optical fiber refractometers based on Lossy Mode Resonances by means of SnO₂ sputtered coatings”, P. Sánchez, C. R. Zamarreño, M. Hernáez, I. Del Villar, C. Fernández-Valdivielso, I. R. Matías, F. J. Arregui

6. Microsystem Technologies, 22, pp 1619-1625 (2016) “Wind turbines lubricant gearbox degradation detection by means of a lossy mode resonance based optical fiber refractometer”, P. Sánchez, D. Mendizabal, K. González, C. R. Zamarreño, M. Hernaez, I. R. Matías, F. J. Arregui
7. Journal of Lightwave Technology, 34, pp 4537-4542 (2016) “LMR-based optical fiber refractometers for oil degradation sensing applications in synthetic lubricant oils”, P. Sánchez, C. R. Zamarreño, F. J. Arregui, I. R. Matías
8. Measurement Science and Technology, 26, 014002, 6 pp., (2012), “Lossy Mode Resonances towards the fabrication of optical fiber humidity sensors”, P. Sánchez, C. R. Zamarreño, M. Hernández, I. Del Villar, C. Fernández-Valdivielso, I. R. Matías, F. J. Arregui.
9. IEEE Sensors Journal, 13, pp. 1167-1171, (2013), “Considerations for Lossy-Mode Resonance-Based Optical Fiber Sensor”, P. Sánchez, C. R. Zamarreño, M. Hernández, I. Del Villar, C. Fernández-Valdivielso, I. R. Matías, F. J. Arregui

Reconocimientos

La realización de este trabajo ha sido posible gracias a la obtención de una beca predoctoral de la Universidad Pública de Navarra (UPNA), a las ayudas de movilidad de la UPNA, y a las aportaciones económicas recibidas por parte del Gobierno de Navarra mediante sus programas de apoyo a la investigación 2016/PI008 NANOSEN, además de la colaboración de la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología a través de la financiación de los proyectos CICYT fondos FEDER, TEC2013-43679-R, TEC2016-78047-R.

Agradecimientos

Esta memoria supone la conclusión de una larga etapa en la que muchas cosas han cambiado y también muchas son las personas que me han acompañado en el trabajo desde el comienzo de esta tesis. Por ello quiero dedicar este espacio a todos aquellos que han hecho posible que las cosas salgan adelante.

Podría decir que mi trayectoria académica está definida por la palabra “rebote”. Comencé la carrera de Teleco de rebote, pues no fue lo que inicialmente tenía planeado. Rebotando acabe en su versión de ingeniería técnica, y de rebote, llegue a conocer el grupo de sensores para realizar el proyecto de final de carrera. Aquí, Carlos me cogió de la manita y hasta aquí hemos llegado. Conociéndome, se no habrá sido una tarea fácil el tutorizarme junto con Patxi, pero ha sido un gran honor teneros como mentores, y por ello quiero agradecerlos. Muchas gracias por hacerme crecer como investigador y como persona.

Mención especial a Patxi y Nacho por crear esto que llamamos “Sensores” y dejar que forme parte de ello. Habéis conseguido formar un grupo de trabajo envidiable a nivel mundial, y en el que reina el buen ambiente y las ganas de colaborar unos con otros. A todos los que forman y han formado sensores, y con los que he compartido innumerables horas de laboratorio, en las que aparte de trabajar, también hemos compartido buenos momentos. Aprovecho para pedir perdón si en algún momento no he estado a la altura. De entre ellos destacar a Miguel, Aitor, Pedrinho y Abian, gracias por ser mis hermanos mayores de laboratorio, vuestros consejos y tiempo.

Gracias también a Sonia y Miguel por acogerme tan bien en mi breve estancia por las islas en la University of East Anglia (UEA). Me hicisteis sentir como en casa y fue un verdadero placer.

No puedo olvidarme de mis amigos y mi equipo de rugby, gracias por esos momentos que conseguían sacar de la rutina y ver todo desde otra perspectiva y ver que también hay vida fuera del laboratorio.

Gracias a mis padres, Jesús y Benita, por vuestro amor incondicional y apoyo en todo momento. Gracia a todos mis hermanos por estar siempre ahí, juntos habéis conseguido que sea lo que soy hoy.

Por último, gracias Marina por estar ahí todos los días. Comencé esta historia allá por el 2010 soltero, y aquí estamos, contigo como gran apoyo y dos pequeños que hacen que me brillen los ojos de alegría cada día. Vosotros soy la fuerza que me impulsa a seguir mañana tras mañana.

Resumen

El desarrollo de nuevos materiales y métodos de deposición a escala nanométrica ha supuesto una auténtica revolución en muchas disciplinas de la investigación. En particular, los recubrimientos nanoestructurados permiten generar efectos ópticos que no son apreciables mediante la utilización de materiales con espesores mayores. El principal objetivo de esta tesis es la fabricación de refractómetros utilizando thin films de óxidos metálicos capaces de generar un tipo de fenómeno muy concreto, resonancias asociadas a modos con pérdidas. En este trabajo utilizan estructuras ópticas como multimodo sobre las que se fijan las películas delgadas usando técnicas de fabricación como el dip-coating o el sputtering. Además, se dedica un capítulo al desarrollo de aplicaciones sensoras concretas, como sensores de humedad o sensores de degradación de aceite lubricante, de los refractómetros estudiados previamente.

Abstract

The development of new materials and deposition methods at nanometric scale has supposed a revolution in many research fields. In particular, nanostructured coatings allow the generation of optical effects that are not appreciable using materials with higher thicknesses. The main objective of this thesis is to manufacture refractometers with metal-oxide thin films. These refractometers could generate a very specific type of phenomenon called Lossy Mode Resonances (LMR). In this work, multimode optical fibers are used as structures on which thin films are fixed using different manufacturing techniques like dip-coating or sputtering. In addition, a last chapter is dedicated to present the development of some specific sensing applications, such as moisture sensors or lubricant oil degradation sensors, using refractometers studied previously.

Índice

Introducción	1
Campo de estudio y objetivos	1
Estructura de la tesis y contribución personal.....	1
Capítulo 1. Fundamentos sobre resonancias electromagnéticas generadas por thin films en el espectro óptico.....	7
1.1. Introducción.....	8
1.2. Generación de resonancias electromagnéticas mediante <i>thin films</i>	11
1.2.2. Long-range surface exciton-polaritons (LRSEPs).....	19
1.2.3. Surface Plasmon Resonances (SPRs)	19
1.2.4. Lossy Mode Resonances (LMRs).....	21
1.3. Materiales generadores de LMRs. Modelos teóricos utilizados.	23
1.3.1. Modelo teórico del TiO ₂ /PSS.....	23
1.3.2. Modelo teórico del PAH/PAA	25
1.3.3. Modelo teórico del ITO	26
1.3.4. Modelo teórico del In ₂ O ₃	27
1.3.5. Modelo teórico del SnO ₂	28
1.4. Generación de LMRs sobre fibra óptica sin <i>cladding</i>	30
1.4.1. Configuración de la fibra Óptica	32
1.4.2. Estudio teórico de LMRs en CRMMF	33
1.5. Parámetros importantes en la generación de LMRs en CRMMF	38
1.5.1. Sensibilidad en función del espesor del <i>thin film</i>	41
1.5.2. Sensibilidad frente a variaciones en el índice de refracción del <i>thin film</i>	45
1.5.3. Sensibilidad frente a variaciones del SMRI.....	50

1.5.4. Resumen de los parámetros asociados a la sensibilidad de los LMRs	54
1.6. Conclusiones.....	57
Capítulo 2. Refractómetros basados en LMRs mediante la técnica Dip-coating.....	59
2.1. Introducción.....	60
2.2. Proceso de fabricación.....	61
2.3. Deposición de películas de óxidos metálicos sobre fibra óptica.....	63
2.4. Publicaciones.....	66
Publicación A.....	69
Publicación B.....	79
Publicación C.....	85
Capítulo 3. Refractómetros basados en LMRs mediante la técnica de Sputtering	91
3.1. Introducción.....	92
3.2. Proceso de fabricación.....	95
3.3. Deposición de películas de óxidos metálicos sobre fibra óptica.....	98
3.4. Publicaciones.....	100
Publicación D.....	101
Publicación E.....	111
Capítulo 4. Sensores de fibra óptica basados en LMRs	119
4.1. Introducción.....	120
4.2. Sensores para la monitorización de la degradación del lubricante en una multiplicadora eólica.....	122
Publicación F.....	125
Publicación G.....	135
4.3. Sensores para el control de humedad relativa.....	143
Publicación H.....	147
Publicación I.....	155

Capítulo 5. Sumario general de los resultados, conclusiones y líneas de futuro.	162
5.1. Discusión de los resultados.	163
5.1.1. Refractómetros.	163
5.1.2. Sensores.	166
5.2. Conclusiones finales.	169
5.3. Final Remarks.	170
5.4. Líneas futuras.	172
Referencias	175
Publicaciones	187
Lista de Figuras.....	195

Introducción

Esta tesis describe el trabajo de investigación realizado bajo el programa de doctorado en Tecnologías de las Comunicaciones, Bioingeniería y Energías Renovables, “TECOMBER”, para el título de Doctor internacional por la Universidad Pública de Navarra (UPNA). La tutorización y supervisión de esta tesis doctoral ha sido realizado por el doctor Carlos Ruiz Zamarreño de la UPNA y el profesor Francisco Javier Arregui San Martín de la UPNA. Este trabajo ha sido parcialmente desarrollado durante una estancia en la “Univesity of East Anglia” bajo la supervisión de la doctora Sonia Melendi Espina (3 meses)

Campo de estudio y objetivos

La investigación presentada en este documento se encuadra en el campo de los refractómetros. Más en concreto en los refractómetros de fibra óptica. El trabajo esta principalmente enfocado en la utilización de resonancias electromagnéticas, en este caso resonancias asociadas a modos de pérdidas o *lossy mode resonances (LMR)*.

Este tipo de resonancias ópticas pueden ser generadas por películas delgadas o *thin films* de materiales que cumplan cierto tipo de condiciones en sus características físicas. Estas características vienen en gran medida definidas por el propio material, pero también por la manera en la que el *thin film* es fabricado.

Estos procesos de fabricación han ido evolucionando, permitiendo experimentar con propiedades que sobrepasan los límites de la física tradicional y se acercan más al comportamiento físico-cuántico de la materia, originando diferentes campos de aplicación las cuales se engloban en el término “nanotecnología”.

Además, la utilización de la fibra óptica como sustrato para este trabajo presenta varias ventajas frente a la utilización de los sensores tradicionales, como son la inmunidad electromagnética, la posibilidad de mediciones a distancia o el reducido tamaño. Ventajas que potencian su utilización en ambientes peligrosos o remotos

Al comienzo de este trabajo, existía un trabajo previo dentro del grupo de investigación en el que se analizaban las resonancias generadas por *thin films* de ITO sobre fibras ópticas y fabricadas mediante dip-coating. Este estudio comprendía una fase inicial de caracterización teórica y un breve desarrollo experimental, dejando como líneas a seguir un abanico de materiales candidatos para la generación de este tipo de resonancias.

El estudio preliminar de estos materiales mostraba que además de cumplir las condiciones específicas para generar los LMRs, estos materiales se podían fijar sobre la fibra óptica utilizando diferentes métodos de fabricación.

Así, el trabajo de esta tesis se centra en el estudio de refractómetros sobre fibra óptica basados en resonancias asociadas a modos de pérdidas. Estas resonancias estarán generadas mediante *thin films* de óxidos metálicos fabricados por 2 técnicas diferentes, por dip-coating y por sputtering, que permitirán obtener un control preciso a escala manométrica de las estructuras fabricadas de una manera sencilla. Además, se estudiara las características finales de los refractómetros fabricados con el objetivo de mejorar las características de los mismos. Por otro lado se estudiara la aplicación de los refractómetros fabricados en campos específicos, como sensores de humedad y sensores de degradación de aceite lubricante para turbinas eólicas.

Estructura de la tesis y contribución personal

Este manuscrito comienza con esta **Introducción**, donde se definen las líneas de investigación y los objetivos, así como las relaciones existentes entre los trabajos realizados. También se puntualiza la contribución personal de este autor en cada trabajo incluido aquí. Esta sección es el prelude de 5 capítulos que describen los puntos principales de esta tesis.

En el **Capítulo 1**, los fundamentos sobre resonancias electromagnéticas, resonancias ópticas y propiedades sobre películas delgadas o *thin films* sirven de base teórica para el desarrollo del trabajo desarrollado. Seguidamente se describirá la particularidad de la generación de estas resonancias utilizando fibra óptica como sustrato. Para finalizar se exponen los parámetros más influyentes para la sensibilidad de los refractómetros basados en *Lossy mode resonances*.

El **Capítulo 2** presenta la fabricación de refractómetros de fibra óptica basados en LMRs mediante la utilización de *thin films* mediante dip-coating. Los materiales utilizados son el ITO, óxido de indio y óxido de estaño. Tres

contribuciones originales sobre refractómetros fabricados con dip-coating completan este capítulo.

- **Contribución A:** presenta un estudio teórico y experimental comparativo de refractómetros fabricados con *thin films* de ITO y óxido de indio. Estos materiales presentan diferentes propiedades dieléctricas, generando respuestas diferentes a las variaciones de índice de refracción. Este autor ha realizado la fabricación y caracterización experimental de los refractómetros fabricados con óxido de indio.

- **Contribución B:** se centra en el estudio del fenómeno de doble pico o doble resonancia que se puede observar en los refractómetros fabricados con *thin films* de óxido de indio. Estos picos son debido al comportamiento diferente que expresan los modos TE y TM de la polarización de la luz. Este autor ha realizado la fabricación y caracterización experimental de todo el trabajo presentado.

- **Contribución C:** Este trabajo presenta la fabricación de refractómetros utilizando esta vez *thin films* de SnO₂. Debido al mayor índice de refracción de este material se obtienen LMRs con sensibilidades superiores a los refractómetros fabricados anteriormente con ITO y óxido de indio. Este autor ha realizado la fabricación y caracterización experimental de todo trabajo presentado, así como la escritura de la comunicación.

El **Capítulo 3** presenta la fabricación de refractómetros de fibra óptica basados en LMRs mediante la utilización de *thin films* utilizando esta vez la técnica de sputtering. Los materiales utilizados son los mismos que en el capítulo previo. Dos contribuciones originales sobre refractómetros fabricados con sputtering completan este capítulo.

- **Contribución D:** En este trabajo, se presenta un estudio experimental de refractómetros fabricados con *thin films* de óxido de indio mediante sputtering. Se realiza una caracterización completa de las resonancias generadas en el material hasta el 7º LMR. Este autor ha realizado la fabricación y caracterización experimental de todo trabajo presentado, así como la escritura de la comunicación.

- **Contribución E:** Analiza de la generación de LMRs utilizando *thin films* de SnO₂ sobre el núcleo de la fibra óptica mediante Sputtering. Se observan las siete primeras resonancias generadas para el rango del espectro óptico de entre 450 y 1600 nm. Este autor ha realizado la fabricación y caracterización

experimental de todo trabajo presentado, así como la escritura de la comunicación.

El **Capítulo 4** presenta la fabricación de refractómetros de fibra óptica basados en LMRs mediante la utilización de *thin films* utilizando esta vez la técnica de sputtering. Los materiales utilizados son los mismos que en el capítulo previo. Dos contribuciones originales sobre refractómetros fabricados con sputtering completan este capítulo.

- **Contribución F:** Esta contribución presenta la fabricación y la caracterización experimental de refractómetros fabricados con *thin films* de óxido de indio mediante sputtering para medir la degradación del aceite lubricante de una turbina eólica. Los refractómetros se caracterizan dentro del aceite sintético de la turbina a temperatura de trabajo para poder caracterizar su degradación. Este autor ha colaborado en la fabricación y caracterización experimental de todo trabajo presentado, así como la escritura de la comunicación.

- **Contribución G:** Este trabajo se enfoca en la utilización de un refractómetro, en este caso unos fabricados con ITO y otros con SnO₂, para caracterizar la degradación del aceite sintético lubricante de una turbina eólica. La caracterización de la respuesta se realiza variando la temperatura de los aceites y con muestras con diferente grado de desgaste. Este autor ha realizado la fabricación y caracterización experimental de todo trabajo presentado, así como la escritura de la comunicación.

- **Contribución H:** Este trabajo presenta la fabricación y la caracterización experimental de diferentes sensores de humedad basados en LMRs. Estas resonancias son generadas mediante *thin films* de ITO y de óxido de indio y son utilizadas como soporte para la fabricación de otros *thin films* poliméricos de PAH/PAA que se utilizan como capa externa sensible a la humedad por el efecto de *swelling* que presentan este tipo de material. Este autor ha realizado la fabricación y caracterización experimental de todo trabajo presentado, así como la escritura de la comunicación.

- **Contribución I:** Se enfoca en la utilización de *thin films* de PAH/PAA fabricados mediante LbL para sensores de humedad. Como se dice en el Paper H, este tipo de capa polimérica posee buenas cualidades para la medición de la humedad. Además, resulta que este material en concreto cumple las condiciones de generación de los LMR, por lo que se presenta un tipo de sensor de humedad

basado en este tipo de resonancias utilizando únicamente la capa fabricada con polímeros. Este autor ha realizado la fabricación y caracterización experimental de todo trabajo presentado, así como la escritura de la comunicación.

El cuerpo principal de la tesis concluye con un **Capítulo 5** en el que se presentan unas discusiones generales sobre el trabajo realizado, las conclusiones principales y las líneas futuras propuestas de esta tesis.

Al final del documento se encuentra la lista de referencias utilizadas durante el trabajo y citadas a lo largo del texto. Después de la sección de referencias, se adjunta una lista de los méritos del autor incluyendo además de las publicaciones que forman este trabajo, las principales contribuciones a revistas internacionales. También se listan las diferentes contribuciones orales o posters tanto a conferencias internacionales como nacionales.

Capítulo 1.

Fundamentos sobre resonancias electromagnéticas generadas por thin films en el espectro óptico

En este capítulo se revisan los principales fundamentos teóricos para el desarrollo de esta tesis. Las resonancias electromagnéticas son la base sobre la que se fundamenta el principio de funcionamiento de todos los refractómetros desarrollados en este trabajo. Más en concreto, las resonancias generadas mediante el uso de películas delgadas forman el núcleo central sobre el que se construye este trabajo. Inicialmente se analizarán las propiedades de estas películas delgadas y los diferentes tipos de resonancias que pueden generar según las características del material. A continuación se mostraran las características de los materiales seleccionados. Seguidamente se describirá la particularidad de la generación de estas resonancias utilizando fibra óptica como sustrato. Para finalizar se realizará una exposición de los principales parámetros que más influyen en la sensibilidad de los refractómetros en resonancias electromagnéticas, en concreto en los basados en Lossy mode resonances.

1.1. Introducción.

Nada en este trabajo se puede entender sin la utilización de películas delgadas. Como su propio nombre indica, una película delgada o *thin film* puede ser definida como una capa de espesor nanométrico de un material fijado sobre un sustrato con el objetivo de modificar determinadas propiedades del mismo (Gates et al. 2005; Martinu, Zabeida, and Klemberg-Sapieha 2010).

Normalmente, el tamaño de estas películas delgadas va desde espesores de varios nanómetros a unos pocos micrómetros dependiendo de la aplicación para la que están concebidas (Martinu, Zabeida, and Klemberg-Sapieha 2010). Para poder lograr espesores en este rango, es necesario trabajar con métodos de fabricación que permiten la manipulación y aplicación de materiales funcionales a través del control de la materia en nanoescala, así como la explotación de sus fenómenos y propiedades (Feynman 1992).

Cuando se trabaja con estos tamaños y determinados materiales, se ha descubierto que la materia se comporta de una manera diferente de lo que lo haría en volúmenes mayores. En consecuencia, existe un interés por su estudio y por tratar de aprovechar las ventajas de estas propiedades.

Entre las ventajas que ofrece trabajar con técnicas utilizadas para construcciones en escala nanométrica, es importante remarcar la considerable reducción en el tamaño de los equipos fabricados, menores costes en materiales (al utilizar menos cantidad de material), de producción, o de transporte entre otros.

Durante las últimas décadas, se han desarrollado una amplia variedad de técnicas de fabricación para la generación de recubrimientos de espesores nanométricos. En este sentido, en la Fig. 1.1 se refleja el amplio espectro de técnicas de deposición que se están desarrollando actualmente, principalmente divididos en técnicas de vía húmeda o técnicas de vía seca.

Tres de estos procesos de fabricación se utilizarán durante la elaboración de este trabajo. Estos son: el ensamblado electrostático capa por capa o *layer-by-layer nano-assembly* (Decher 1997) (Iost and Crespilho 2012), la pulverización catódica o *sputtering* (Behrisch 1981) y recubrimiento por inmersión o *dip-coating* (Brinker et al. 1992). Pero también hay otros métodos que han de tenerse en cuenta, tales como *molecular beam epitaxy* (MBE) (Faist et al. 1994), la

evaporación por haz de electrones, (Acharya, Hill, and Ariga 2009), el método *spin-coating* (Hall, Underhill, and Torkelson 1998) y deposición física o química de vapor (Asatekin et al. 2010; Mahan 2000).

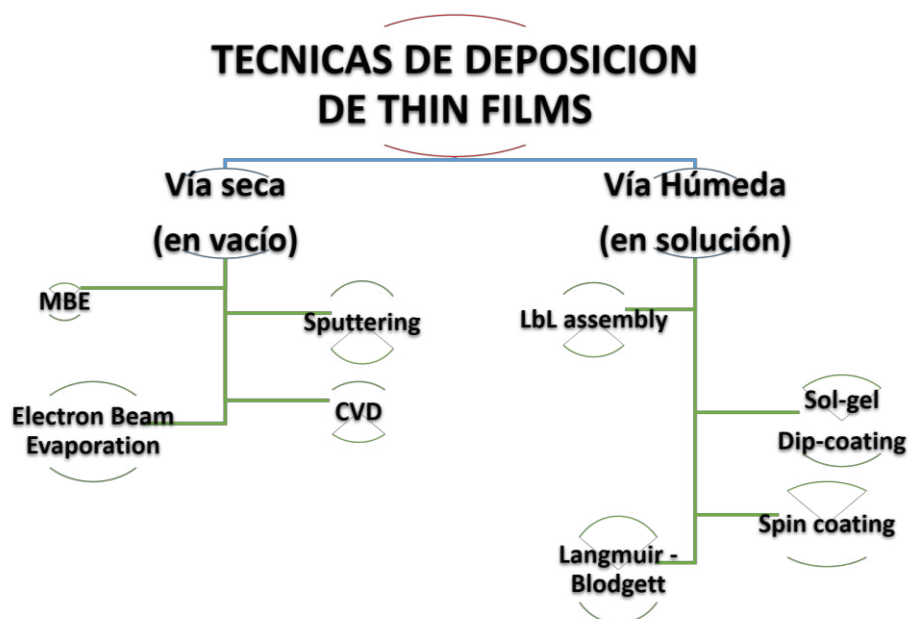


Fig. 1.1. Clasificación de métodos de deposición por vía húmeda y vía seca.

A partir de un punto de vista industrial o de la ingeniería, el desarrollo y la mejora de las técnicas de deposición de thin films ha dado lugar a muchas aplicaciones. Uno de los principales campos de interés es en el desarrollo de la deposición de *thin films* en el campo de la energía fotovoltaica, con el fin de obtener células solares más eficientes que produzcan un ahorro de energía (Dhankhar, Pal Singh, and Singh 2014). Otra aplicación interesante es el desarrollo de capas de grafeno/nitruro de silicio, que estén funcionalizadas con el fin de lograr dispositivos electrónicos flexibles que la gente pueda utilizar para la comunicación, el trabajo o para fines lúdicos (LEE and AHN 2013). Otro tipo de aplicaciones de ámbito diario son el diseño de superficies autolimpiables (Fujishima, Zhang, and Tryk 2008) con películas delgadas-hidrofóbicas/hidrófilas para evitar la aparición de gotas de agua cuando llueve

(Chandler 2005). Últimamente hay en desarrollo numerosas aplicaciones biomédicas como el desarrollo de películas anti-bacterianas que impiden la incubación de diferentes enfermedades (Song and Jang 2014), o el desarrollo de prótesis biocompatibles (Kingshott et al. 2011), por lo que la prótesis colocada en el cuerpo humano es menos agresiva para no reaccionar con los tejidos biológicos.

Por otro lado, los *thin films* pueden contribuir a mejorar las propiedades de las guía-ondas aplicadas principalmente a dos campos de investigación: las comunicaciones y los sensores. Por ejemplo, las películas delgadas pueden generar patrones de interferencia que transformen simples guía-ondas ópticas en filtros sintonizables (Domash 2004), pero también se pueden utilizar sobre estos sustratos ópticos para fabricar sensores, los cuales pueden emplear para tener respuestas selectivas a una amplia variedad de fenómenos físicos / químicos / biológicos, tales como la radiación solar, humedad, pH, concentraciones de gases, índice de refracción o cualquier tipo de enfermedades (C. Cao et al. 2011; Rahman et al. 2011; Arya et al. 2012).

En este sentido, se mostrará el fundamento teórico que explica la generación de resonancias electromagnéticas mediante la utilización de películas delgadas.

1.2. Generación de resonancias electromagnéticas mediante *thin films*.

Antes de comenzar a explicar cómo la luz se propaga a través de estructuras a las que se les ha fijado una película delgada o *thin film*, es interesante observar las propiedades de estos *thin films* por sí mismos.

Primero, es importante tener en cuenta las propiedades intrínsecas de cada material, que hacen que la luz que se propaga por ellos lo haga con unas determinadas condiciones. Las características de estos materiales se pueden modelar por la expresión compleja de su permitividad dieléctrica ($\hat{\epsilon}$) (Wooten 1972). Así, la permitividad dieléctrica de un material genérico vendrá dada por la expresión Ec. (1.1)

$$\hat{\epsilon} = \epsilon' + \epsilon''i \quad (1.1)$$

donde ϵ' y ϵ'' son la parte real y la parte imaginaria de la permitividad dieléctrica del medio $\hat{\epsilon}$ y ambos son dependientes de la frecuencia. El primero está relacionado con la energía almacenada en el medio, mientras que el segundo está relacionado con la pérdida de energía dentro del medio. De hecho, $\hat{\epsilon}$ también es conocido como el cociente de las magnitudes desplazamiento (D) y campo eléctrico (E).

La permitividad dieléctrica también se puede expresar en función del índice de refracción y de la absorción de los materiales. El índice de refracción (n) está relacionado con la estructura molecular interna del material, lo que conlleva que la transmisión de la luz a través de un material posea diferente velocidad (se indica como v) que la transmisión de la luz se realizase en el vacío (se indica como c).

Así, el índice de refracción se expresa normalmente como la relación $n=c/v$. Por otro lado, los materiales pueden absorber energía óptica. Este fenómeno se representa con el coeficiente de extinción o coeficiente de absorción (k). Por lo tanto, la Ec. (1.1) se puede expresar como la Ec. (1.2) (Batchman and McWright 1982)

$$\hat{\epsilon} = N^2 = (n + ki)^2 = n^2 - k^2 + 2nki \quad (1.2)$$

donde $N = n + ki$ se conoce como el índice de refracción complejo del medio/material. Identificando las Ec. (1.1) y (1.2) es posible obtener los valores para ϵ' y ϵ'' , expresados en las Ec. (1.3) y (1.4).

$$\epsilon' = n^2 - k^2 \quad (1.3)$$

$$\epsilon'' = 2nk \quad (1.4)$$

Teniendo en cuenta las consideraciones previas sobre las pérdidas producidas por los materiales, es importante remarcar que cualquier material que sus propiedades de absorción sean despreciables (materiales dieléctricos generalmente), tendrá una parte imaginaria nula, y por lo tanto, la permitividad del material y su índice de refracción tendrán magnitudes reales.

Por otro lado, los materiales con características metálicas o similares poseerán una componente con valor imaginario debido a esa característica de conductividad eléctrica, ya que absorberán parte de la luz. En consecuencia, tanto $\hat{\epsilon}$ como N serán números complejos en ambos casos. La relación entre n , k , ϵ' y ϵ'' se muestra debajo, en las Ec. (1.5) y (1.6) que se deriva de la resolución del sistema de ecuaciones formado por (1.3) y (1.4) (Wooten 1972):

$$n = \sqrt{\frac{\sqrt{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} + \epsilon'}{2}} \quad (1.5)$$

$$k = \sqrt{\frac{\sqrt{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} - \epsilon'}{2}} \quad (1.6)$$

Es interesante tener en cuenta las relaciones explicadas previamente, ya que en función de los diferentes parámetros, la luz experimenta cambios a lo largo de su propagación a través de los materiales. Sin embargo, puesto que muchos de los montajes utilizados a lo largo de esta tesis se basan en este fenómeno de propagación de la luz entre diferentes materiales se estudiarán teniendo en cuenta la ley de Snell,

De este modo, la Fig. 1.2 representa el esquema típico utilizado para describir la ley de Snell. Desde el punto de vista de la teoría de rayos, cuando un rayo incide en la interfaz entre los medios 1 y 2, una parte es reflejada y otra parte es refractada con ángulos θ_3 y θ_2 respectivamente. Aplicando trigonometría sobre estos ángulos se derivan la ley de Snell.

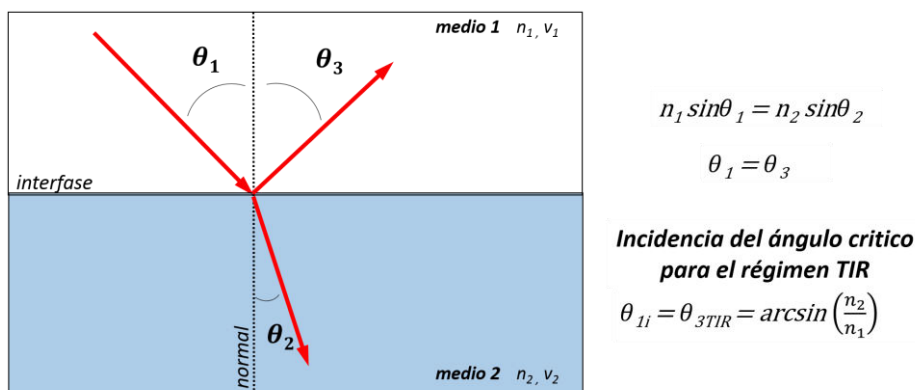


Fig. 1.2. Esquema de la ley de Snell y las condiciones para el régimen de reflexión total interna.

Una de las posibilidades más interesantes, es la posibilidad poder calcular el ángulo de incidencia necesario para que se produzca el fenómeno de reflexión total, también conocido como “ángulo crítico”. Para ángulos incidentes por encima de este, la luz experimenta el fenómeno de “reflexión total interna”. Este fenómeno es el principio fundamental de la propagación de la luz en la mayoría de guía-ondas y en fibra óptica.

Una vez explicados estos conceptos, es posible entender lo que ocurre cuando la luz viaja a través de un material e incide en la superficie de contacto entre este material y otro con diferente índice de refracción (por ejemplo, en la interfase aire - agua). En particular, este trabajo se centrará en el análisis sobre la propagación de la luz cuando un frente de onda incide en la interfaz entre un

sustrato de sílice (un material dieléctrico con absorción óptica despreciable) y un material absorbente o película delgada fijada sobre el sustrato. En este sentido, tanto los valores de la permitividad como de índice de refracción serán valores reales o con parte imaginaria despreciable para el sustrato, mientras que, dependiendo de las películas delgadas depositadas, los materiales presentarán índices de refracción complejos.

Estas consideraciones previas se extraen desde un punto de vista clásico, lo que implica usar la teoría de rayos. Sin embargo, dado que los sustratos que se van a utilizar son guía-ondas de luz, es mejor explicar lo que está ocurriendo desde el punto de vista la teoría de modos (Snyder and Love 1983). En este sentido, ya se sabe que la interfaz entre dos medios con diferentes propiedades supone una discontinuidad cuando se describe la propagación de la luz. Si una onda electromagnética se propaga a lo largo de un medio de sílice y abruptamente se encuentra otro medio con diferentes condiciones de propagación (es decir, aire), parece lógico establecer algunas condiciones de contorno que aseguran la continuidad en la resolución de las ecuaciones de Maxwell del campo electromagnético.

Por lo tanto, suponiendo esta continuidad, la energía de los modos que se propagan ha de ser transferida siguiendo el principio de conservación de la energía. La solución de las ecuaciones de Maxwell no es el objetivo de esta tesis, pero las fórmulas matemáticas correspondientes se pueden encontrar en (Snyder and Love 1983) y, siguiendo su desarrollo, es posible demostrar que hay una pequeña región en la que la onda estacionaria decae exponencialmente fuera de la guía-onda. Esta onda estacionaria se denomina "campo evanescente". Además, existe una profundidad/distancia de penetración, que se define como la distancia donde el campo evanescente se reduce a $1/e$. Esta distancia se puede calcular mediante la ecuación. (1.7) (Francisco J. Arregui et al. 2009):

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi \sqrt{n_1^2 \sin^2 \phi - n_2^2}} \quad (1.7)$$

donde λ es la longitud de onda en el espacio libre de la luz incidente, n_1 y n_2 son los índices de refracción de los materiales que forman la guía-onda y ϕ es el ángulo de incidencia de la luz en la interfaz entre los dos medios.

La utilización del campo evanescente supone una ventaja en muchas aplicaciones (Lechuga 2000). De hecho, a lo largo de esta tesis, se mostrara como se utiliza y modula mediante la deposición de *thin films* sobre sustratos ópticos.

Ya que la luz se propaga como un campo electromagnético, tras resolver las ecuaciones de Maxwell, se obtiene una combinación de modos de propagación. Cada uno de estos modos de propagación genera su propio campo evanescente.

En consecuencia, el campo evanescente de la propagación de guía de ondas es en realidad una superposición de estos modos, y cada uno contribuye con su propio campo evanescente en una distancia muy corta de la guía-onda.

Ahora, si una película delgada de un material determinado se deposita sobre un sustrato de sílice, su comportamiento se verá influido por el campo evanescente de la guía-onda. De hecho, parte de la energía de estos modos se transferirá al *thin film*. En estas condiciones, algunas longitudes de onda pueden sufrir una fuerte atenuación mientras que el resto de longitudes de onda no se ven alteradas. Esto conduce a un fenómeno llamado resonancia electromagnética.

Por lo tanto, una resonancia óptica se define como un fenómeno físico obtenido por el acoplamiento de los modos de la luz de una guía de ondas, en las que se depositan inicialmente una película fina o *thin film* sobre ella. El objetivo es que aquellos modos que han sido acoplados al *thin film* son modulados por las características intrínsecas de la película, que está íntimamente relacionada con su permitividad (ϵ) y es dependiente de la frecuencia y, por lo tanto, de su índice de refracción y absorción (Sreekanth et al. 2012).

Un ejemplo sobre la generación de resonancias electromagnéticas se presenta en la Fig. 1.3. Aquí, un sustrato vítreo (sílice) con índice de refracción N_3 está recubierto con un *thin film* de índice de refracción N_2 , utilizando la configuración Kretschmann (Singh and Sharma 2014). Alrededor de esta estructura, hay una capa que actúa como medio externo, con índice de refracción N_1 . Por lo tanto, cuando se trata de propagar luz ya sea sobre el interfaz 1-2 o el interfaz 2-3, la diferencia entre los índices de refracción permitirá un trasvase de energía (acoplamiento de los modos de la luz) desde el sustrato de sílice al *thin film*. Debido a esto, se generará la resonancia electromagnética correspondiente. En consecuencia, una banda de atenuación aparecerá en el

espectro óptico afectando a determinadas longitudes de onda, cuando la luz transmitida alcance el detector al otro lado del *set-up*. A continuación, se puede realizar una caracterización del comportamiento de la resonancia electromagnética.

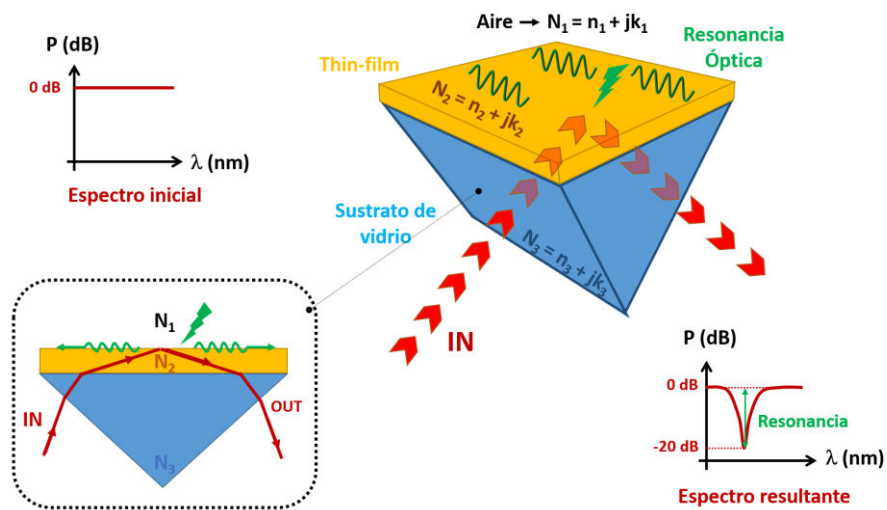


Fig. 1.3. Configuración de Kretschmann para obtener resonancias electromagnéticas. Insertado: sección transversal del set-up, para observar la influencia del medio en la propagación de la luz.

Como se ha mencionado, las resonancias electromagnéticas pueden ser generadas y caracterizadas mediante *thin films* sobre guía-ondas ópticas (F. Yang and Sambles 1997). Dependiendo de las condiciones de contorno en estas guía-ondas aplicadas a las ecuaciones de Maxwell, se encuentran tres familias principales de resonancias electromagnéticas: excitones y polaritones superficiales de alto rango o *long-range surface exciton-polaritons* (LRSEPs) (Berini 2009), las resonancias de plasmones superficiales o *surface plasmon resonances* (SPR) (Homola and Piliarik 2006), y resonancias asociadas a modos con pérdidas o *lossy mode resonances* (LMRs) (Razansky, Einziger, and Adam 2005). Hay varios factores que permiten distinguirlas unas de las otras. Estos se han resumido en la Tabla 1.1.

Como se puede observar en la tabla, no sólo se muestran las condiciones para las permitividades, sino también las condiciones correspondientes para los índices de refracción complejos involucrados. Dadas las condiciones para las permitividades, las condiciones correspondientes para el índice de refracción pueden ser deducidas. Para poder tener una visión más sencilla y poder distinguir a primera vista estas condiciones, se presenta la Fig. 1.4. El eje de abscisas representa la parte real (n), mientras que el eje de ordenadas corresponde a la parte imaginaria (k).

Tabla 1.1. Resumen de las condiciones de propagación para la generación de resonancias electromagnéticas sobre *thin films* depositados en un sustrato de sílice (Ignacio Del Villar et al. 2017). Teniendo en cuenta que, medio 1 es el medio externo; 2 el thin film y 3 el sustrato.

TIPO DE RESONANCIA	$\hat{\epsilon}$ CONDICIONES	n, k CONDICIONES $\forall n > 0, k > 0$
LRSEP Long Range Surface Exciton-Polariton	$\epsilon'_2 \approx 0$ $\epsilon''_2 \gg 0$	$n_2 \approx k_2$ $n_2, k_2 \gg 0$
SPR Surface Plasmon Resonance	$\epsilon'_2 < 0$ $ \epsilon'_2 > \epsilon''_2 $ $ \epsilon'_2 > \epsilon'_3 $	$k_2 > (\sqrt{2} + 1)n_2$ $k_2^2 - n_2^2 \rightarrow 1.45$
LMR Lossy Mode Resonance	$\epsilon'_2 > 0$ $ \epsilon'_2 > \epsilon''_2 $ $ \epsilon'_2 > \epsilon'_3 $	$k_2 < (\sqrt{2} - 1)n_2$ $n_2^2 - k_2^2 > 1.45$

Los LRSEPs pueden ser excitados cuando el índice de refracción del material es bastante alto. Los SPRs son excitados cuando la parte imaginaria del índice de refracción del *thin film* es 2,4 veces mayor que su parte real y también mayor de la del sustrato, algo que normalmente sucede en los metales puros. Así mismo, los LMRs se generan cuando la parte real del índice de refracción del *thin film* es 2.4 veces superior a su propia parte imaginaria y también a la del sustrato. Estas condiciones se cumplen por lo general en polímeros y óxidos metálicos.

A lo largo de todo este trabajo, los sustratos utilizados están hechos de sílice. El índice de refracción de la sílice es $N = n = 1.45$ y no varía demasiado entre 400 y 2000 nm (Agrawal 2006; Udagedara et al. 2009), por lo que las condiciones fijadas en la Tabla 2.1 y la Fig. 1.4 son asumibles para la generación de LMRs.

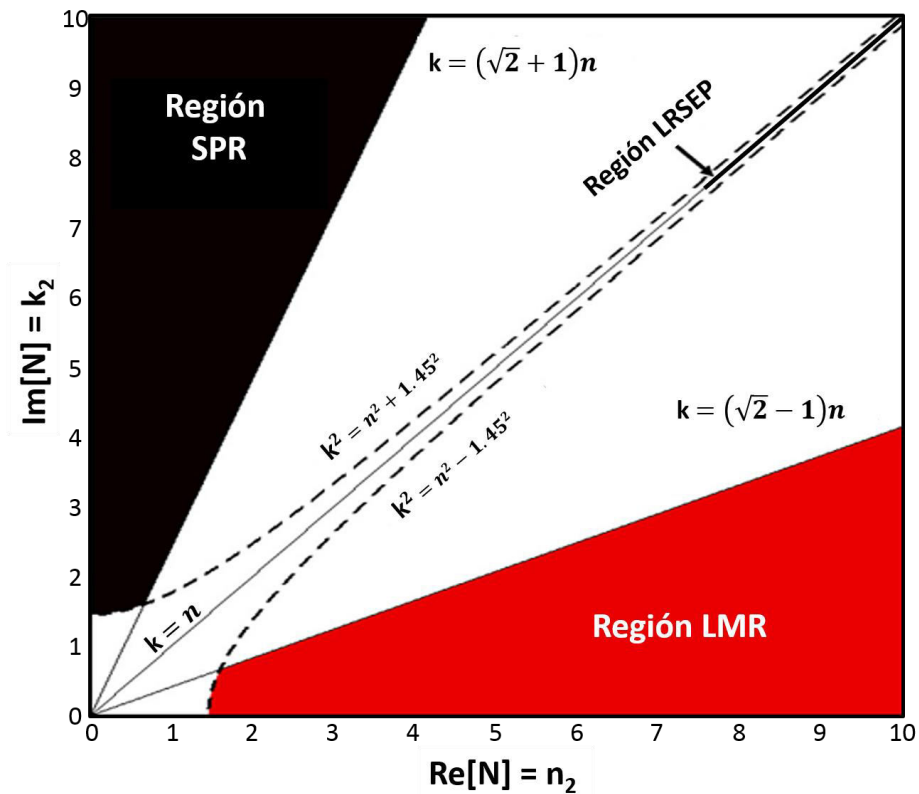


Fig. 1.4. Representación de los parámetros n, k para la generación de las resonancias electromagnéticas. El índice de refracción complejo está definido como $N = n + ki$ (Ignacio Del Villar et al. 2017).

1.2.2. Long-range surface exciton-polaritons (LRSEPs)

Los LRSEP son resonancias electromagnéticas superficiales que se encuentran confinadas en el interfaz del *thin film* con un medio dieléctrico homogéneo, por ejemplo sílice (Giannini et al. 2008; Alam, De Leon, and Boyd 2016). El potencial que tiene este tipo de tecnología esta aun por ser estudiado y probablemente sea porque está recibiendo menos atención por parte de la comunidad científica. Para conseguir la propagación de un LRSEP es necesario que el material que forma el *thin film* posea una alto valor de la parte imaginaria de su permitividad (lo que significa alta conductividad y usualmente generado por *thin films* metálicos) y una baja parte real, lo que significa que debe poseer valores de n y k similares en magnitud. Sin embargo el estudio de este tipo de resonancias va más allá del alcance de esta tesis, por lo que no se analizaran en adelante.

1.2.3. Surface Plasmon Resonances (SPRs)

Los SPRs se generan cuando la parte real de la permitividad del *thin film* es negativa y superior en magnitud a su parte imaginaria y a la parte real de la permitividad del medio externo que rodea al *thin film* (por ejemplo la guía-onda óptica y el medio externo en contacto con el *thin film*), como se resume en la Tabla 1.1(F. Yang and Sambles 1997; Homola and Piliarik 2006).

De acuerdo con la definición anterior, la transferencia de energía se produce entre el campo evanescente de la luz que se propaga dentro del sustrato y el plasmón superficial localizado sobre la superficie del *thin film*. Un fotón es la partícula para las ondas de la luz, por lo tanto, si un fotón incide a una determinada longitud de onda (frecuencia óptica) se puede convertir en un plasmón en el *thin film* y se propagará paralelamente a la dirección de propagación de la luz. Esta energía ya no retorna al sustrato del que procedía, por lo que si esto ocurre para un número determinado de longitudes de onda, se producirá una pérdida de potencia en diferentes longitudes de onda del espectro óptico (R C Jorgenson and Yee 1994).

Es común la utilización de *thin films* de metales nobles como el oro, la plata y el cobre, así como también sodio, aluminio o indio, para la generación de los SPRs debido a las características metálicas de estos materiales. Sin embargo, el indio es demasiado caro, el sodio es muy reactivo, el cobre y el aluminio generan SPRs muy amplios y la plata se oxida fácilmente. Esto refuerza la utilización del metal de oro como el más práctico debido a su estabilidad bajo diversas condiciones ambientales (Kelly et al. 2003).

Los SPRs pueden ser excitados utilizando la configuración de Kretschmann propuesta en la Fig. 1.3. Para ello, se necesita la utilización de una luz que se encuentre polarizada en el modo TM (o polarización-p) para poder excitar las ondas plasmonicas. La razón de ello es que los SPRs se pueden entender como fluctuaciones en la densidad de carga superficial del material. Esta densidad de carga necesita ser excitada por un campo eléctrico externo. La luz polarizada en modo TM es la única polarización que contiene un campo eléctrico perpendicular al interfaz sílice / *thin film*. Por lo tanto, la polarización TM de la luz es la única manera de obtener esas densidades de carga y en consecuencia, de excitar los SPRs (Schasfoort and Tudos 2008). Por este motivo es necesario introducir una etapa previa de polarización de la luz en los set-up para los SPRs, dando lugar a un aumento en el coste del dispositivo o montaje final.

Además, aumentando el espesor de la película delgada, la absorción del metal también aumenta considerablemente, produciéndose un cambio apenas apreciable en la longitud de onda. Este fenómeno se produce debido a que se trata de un *thin film* de metal puro sobre el sustrato. Un metal puro determina las oscilaciones plasmonicas a una frecuencia / longitud de onda predominante. En consecuencia, sólo los fotones con esa energía precisa permiten que se genere la resonancia. Por otra parte, esta situación se mantiene mientras el espesor de película se mantenga en un intervalo entre 10 y 200 nm (Rhodes et al. 2008). Para valores superiores a este espesor, la onda evanescente no es capaz de llegar a la superficie de película delgada, por lo que los plasmones no pueden ser excitados y todo el sistema se comporta como una nueva guía de ondas, por lo que desaparece la resonancia.

El hecho de no ser capaz de cambiar la longitud de onda cuando la resonancia se genera, supone un inconveniente en el diseño de los dispositivos basados en SPR, ya que no es posible sintonizar las resonancias para una aplicación específica. Por eso han aparecido últimamente aplicaciones basadas en la integración de nanopartículas de oro (nanoesferas o nanorods principalmente)

en una película delgada (Estevez et al. 2014; J. Cao et al. 2013). Trabajar con nanopartículas en lugar de films delgados y homogéneos hace que los plasmones se localicen en las partículas. Las partículas excitan transmiten la resonancia a otras partículas y se obtiene un SPR localizado (LSPR). El problema con los LSPRs es que, dado que estas partículas no son siempre del mismo tamaño, la anchura de la resonancia aumenta.

La mayor parte de los estudios sobre LSPR se centran en la generación de LSPRs en nanoesferas de metales nobles como el oro cuya longitud de resonancia se centra alrededor de 520 nm. En el caso de nanorods de oro, dos LSPRs se generan por ejemplo en torno a 520 nm y 780 nm respectivamente. La localización exacta del segundo LSPR dependerá de las dimensiones del nanorod, siendo este LSPR más sensible a los cambios en el índice de refracción con cambios en longitud de onda es mayores que el experimentado por el LSPR a 520 nm. Esto es bueno en términos de mejora de la sensibilidad de los SPR, pudiendo alcanzar valores de 57000 nm / RIU (Slavík and Homola 2007) con un límite de resolución de 10^{-7} RIU (Piliarik and Homola 2009).

1.2.4. Lossy Mode Resonances (LMRs)

Los *Lossy Mode Resonances* se generan cuando la parte real de la permitividad de la película delgada es positiva y mayor que la magnitud de la permitividad del material que rodea el *thin film* (Hernández et al. 2010) (véase la Tabla 1.1), tanto en su parte imaginaria como en la parte real.

Este tipo de resonancia electromagnética ha recibido varios nombres, como el de modos guiados de amplio rango (F. Yang and Sambles 1997) o modos con pérdidas (Marciniak, Grzegorzewski, and Szustakowski 1993). Este último término se utiliza durante esta tesis, porque hay un acoplamiento de luz desde una guía de ondas hacia un *thin film* con un índice de refracción complejo. Como consecuencia de ello, los modos guiados por una guía-onda con índice efectivo complejo son considerados por algunos autores como un modo con pérdida o *lossy modes* (Batchman and McWright 1982; Marciniak, Grzegorzewski, and Szustakowski 1993). Esta notación, el de “modos con pérdida”, es una variante que pertenece al grupo de modos guiados. El fenómeno se produce cuando uno de estos modos se encuentra cerca de la frecuencia de corte del *thin film* (Marciniak, Grzegorzewski, and Szustakowski 1993). Por lo tanto, las

resonancias correspondientes serán llamadas "resonancias asociadas a modos con pérdidas ", de aquí en adelante "LMRs".

Como ejemplo de resonancia electromagnética, los LMRs también cumplen las condiciones que validan las ecuaciones de Maxwell. Por lo tanto, cumplen las condiciones necesarias y suficientes que se indican en la Tabla 1.1. En este sentido, la explicación sobre la generación de LMRs se resume en las siguientes líneas.

Para los LMRs, a medida que se fabrica un *thin film* y se aumenta su espesor, se provoca que un modo comienza ser guiado en la interfaz entre la guía-onda y el material exterior fijado. Cuando este modo está cerca de la zona de corte se produce un acoplamiento de la luz desde la guía-onda hacia el *thin film*. Este mismo comportamiento resulta análogo en función de la longitud de onda para un determinado rango de longitudes de onda que se encuentren cerca de la región de corte. En consecuencia, habrá una falta de potencia óptica en estos rangos de longitud de onda, que se traduce en bandas de atenuación en el espectro óptico.

Por otra parte, a pesar del reciente interés en estudiar el comportamiento de los LMRs bajo la configuración de Kretschmann (D. Kaur, Sharma, and Kapoor 2014), la mayoría de las publicaciones relacionadas con LMRs han sido desarrolladas utilizando fibra óptica como sustrato para la deposición de los *thin films*. Esto se debe a que los ángulos de incidencia de la luz para excitar este tipo de resonancias son ángulos cercanos a los 90° (I. Del Villar et al. 2015). Por lo tanto, la descripción de la propagación de la luz para los LMRs se abordará desde considerando la fibra óptica como sustrato principal utilizado durante este trabajo.

1.3. Materiales generadores de LMRs. Modelos teóricos utilizados.

Las propiedades del material a depositar pueden variar enormemente dependiendo de la técnica utilizada para la deposición, ya sea sobre fibra óptica o sobre cualquier otro sustrato (Y. Yang et al. 2006). En esta sección se presentan los modelos teóricos de los materiales seleccionados para la realización de este trabajo. Todos ellos cumplen las propiedades de generación de LMR en algún rango del espectro de interés.

1.3.1. Modelo teórico del TiO₂/PSS

Para realizar la modelización de la capa generada por el complejo dieléctrico de dióxido de titanio / 4-sulfonato sódico de estireno (TiO₂/PSS) se ha utilizado en esta ocasión el modelo de Lorentz (Synowicki 1998):

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \sum_k \frac{A_k}{E_k^2 - E^2 - iB_k E} \quad (1.8)$$

donde A_k , B_k y E_k son respectivamente la amplitud, el centro de energía y amplitud del oscilador, E es la energía del fotón y ε_{∞} es un offset que indica la permitividad a alta frecuencia. Se ha utilizado un oscilador simple en la Ec. (1.8) por mayor simplicidad. Los parámetros usados para realizar el modelos son: $\varepsilon_{\infty}=1$, $B_k=5.5$ eV, $A_k=61$ eV² y $E_k=0.5$ eV.

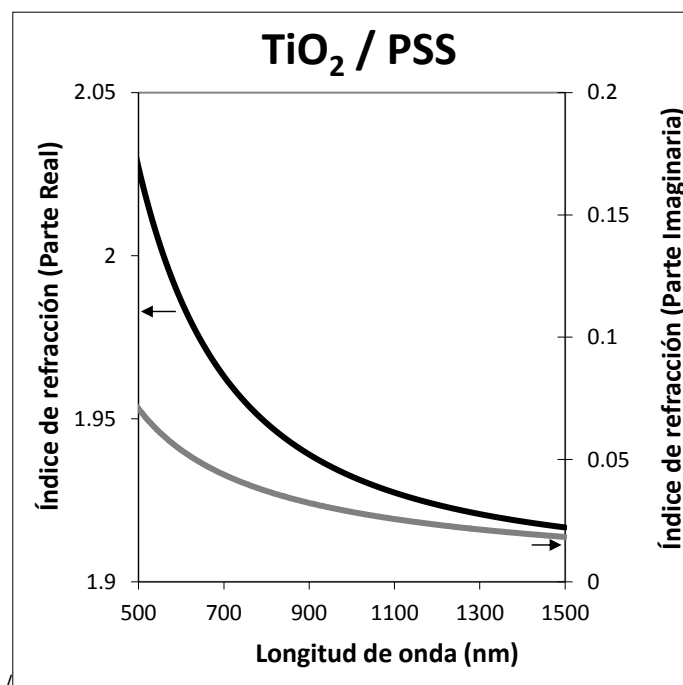


Fig. 1.5. Índice de refracción complejo del modelo utilizado del TiO_2/PSS .

Los coeficientes real e imaginario de las curvas de dispersión están representados en la Fig. 1.5. La representación gráfica de las curvas es muy similar a los modelos de TiO_2 (Hemissi, Amardjia-Adnani, and Plenet 2009; Mardare and Hones 1999), con la particularidad de que la parte real de la permitividad es más baja, probablemente debido a la presencia del PSS y a los huecos generados por las nanoesferas de TiO_2 .

Los valores del índice de refracción complejo satisfacen las condiciones para la generación de los LMRs que aparecían en la Tabla 1.1. Por otra parte el rango espectral en el que poder observar la aparición de LMRs podría ampliarse dado que las curvas de dispersión observadas en (Hemissi, Amardjia-Adnani, and Plenet 2009) también satisfacen la condición de generación de los LMR a longitudes de onda superiores. Es importante remarcar que no se observa ninguna región del espectro en el que se cumplan las condiciones para obtener la aparición de SPRs.

1.3.2. Modelo teórico del PAH/PAA

La modelización de la capa generada por el complejo dieléctrico de matrices poliméricas de hidrocloreuro de polialilamina/ácido poliacético (PAH/PAA) se ha utilizado el mismo modelo que para la modelización de la capa TiO₂/PSS, el modelo de Lorentz:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \sum_k \frac{A_k}{E_k^2 - E^2 - iB_k E} \quad (1.9)$$

Los parámetros usados para realizar el modelos son: $\varepsilon_{\infty}=1$, $B_k=0.31$ eV, $A_k=154.5$ eV² y $E_k=11.5$ eV. y los coeficientes real e imaginario de las curvas de dispersión están representados en la Fig. 1.6.

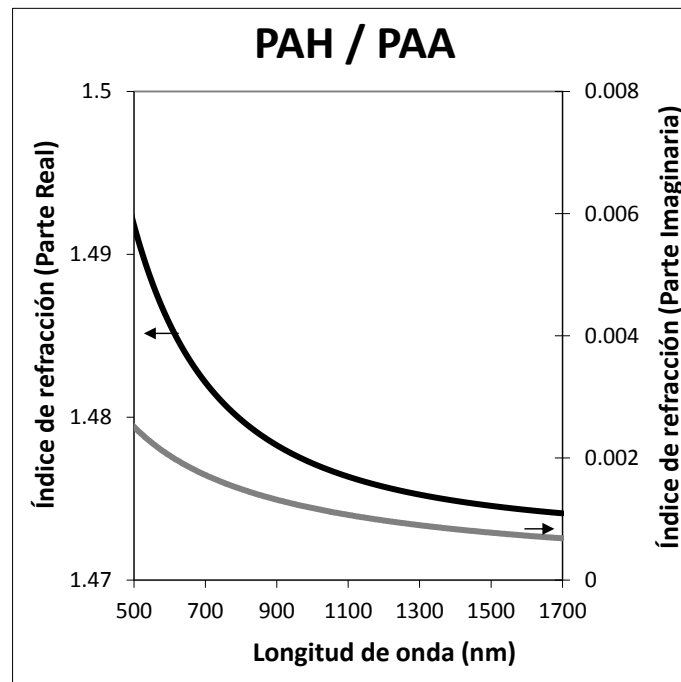


Fig. 1.6. Índice de refracción complejo del modelo utilizado del PAH/PAA

1.3.3. Modelo teórico del ITO

El modelo con mayor aceptación para la modelización del ITO es el modelo de Drude presentado en la Ec. (1.10) (Hamberg, Hjortsberg, and Granqvist 1982; Laux et al. 1998; I Del Villar et al. 2010).

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i \frac{\omega}{\tau}} \quad (1.10)$$

donde ε_{∞} es la constante dieléctrica de alta frecuencia, τ es el tiempo de scattering electrónico y ω_p es la frecuencia de plasma.

De esta manera se han estimado los siguientes parámetros para el modelo de ITO utilizado: $\varepsilon_{\infty} = 3.5$, $\tau = 6.58 \times 10^{-15}$ s/rad y $\omega_p = 1.533 \times 10^{15}$ rad/s

En la Fig. 1.7 se observan el modelo teórico que representan las propiedades ópticas del ITO de acuerdo con los parámetros anteriores. Las curvas con valores de índice de refracción y coeficiente de extinción similares a los obtenidos en (Laux et al. 1998).

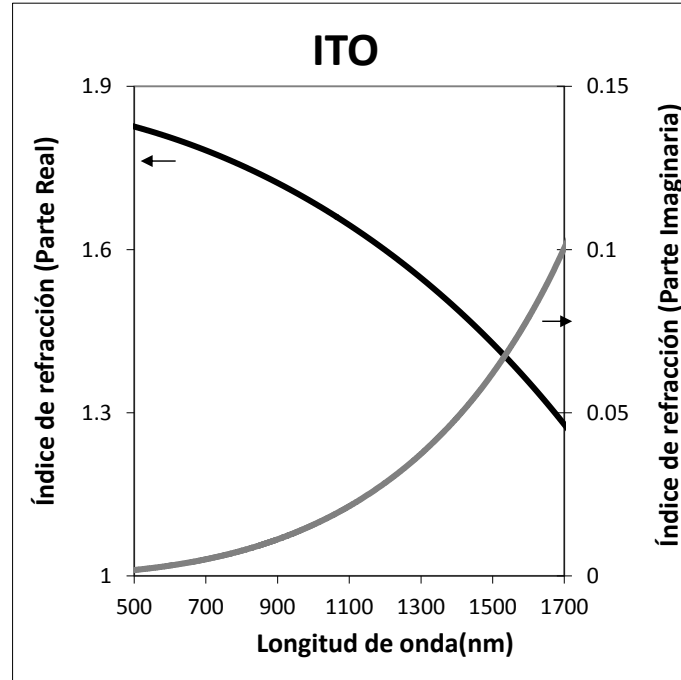


Fig. 1.7. Índice de refracción complejo del modelo utilizado del ITO.

1.3.4. Modelo teórico del In_2O_3

A diferencia de los casos anteriores, la modelización del Óxido de indio posee una expresión más compleja, en la que se necesita un oscilador adicional presentado en la Ec. (1.11)

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\frac{\omega}{\tau}} + \frac{s_0\omega_0^2}{\omega_0^2 + \omega^2 + i\gamma\omega} \quad (1.11)$$

donde S_0 es la amplitud del oscilador, ω_0 es la frecuencia del oscilador y γ es la constante de amortiguamiento. Los parámetros usados para realizar el modelos

son: $\epsilon_\infty = 3.5$, $\tau = 1.014 \times 10^{-14}$ s/rad, $\omega_p = 1.02 \times 10^{15}$ rad/s, $s_0 = 0.7$, $\omega_0 = 7.29 \times 10^{15}$ rad/s y $\gamma = 7.08 \times 10^{14}$ rad/s

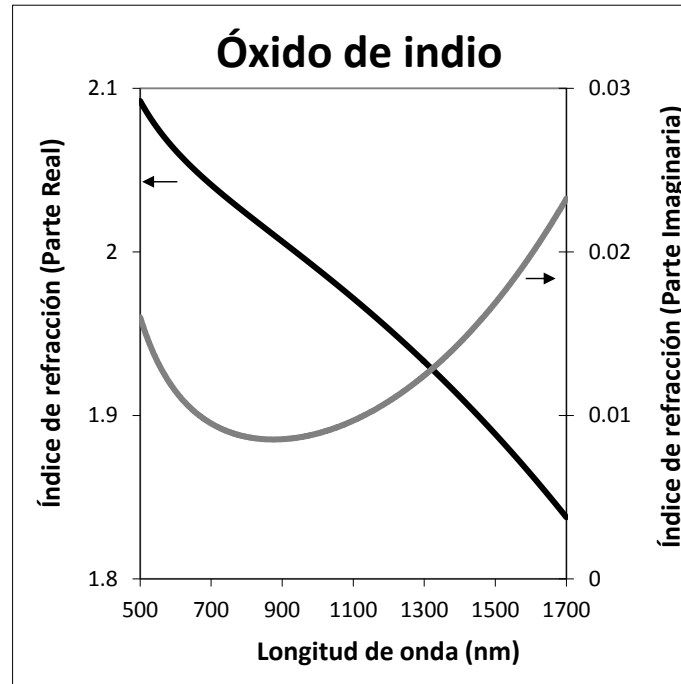


Fig. 1.8. Índice de refracción complejo del modelo utilizado del In_2O_3 .

De acuerdo con los parámetros anteriores, se obtienen en la Fig. 1.8 las curvas con valores de índice de refracción y coeficiente de extinción similares a los obtenidos en (Laux et al. 1998). En la figura se observan el modelo teórico que representa las propiedades ópticas del óxido de indio utilizado en este trabajo.

1.3.5. Modelo teórico del SnO_2

Para realizar el cálculo del modelo teórico del SnO_2 se ha utilizado el modelo propuesto por Lorentz (Synowicki 1998)

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \sum_k \frac{A_k}{E_k^2 - E^2 - iB_k E} \quad (1.12)$$

donde A_k , B_k y E_k son respectivamente la amplitud, el centro de energía y amplitud del oscilador, E es la energía del fotón y ε_{∞} es un offset que indica la permitividad a alta frecuencia. Se ha utilizado un oscilador simple en la Ec. (1.12) por mayor simplicidad.

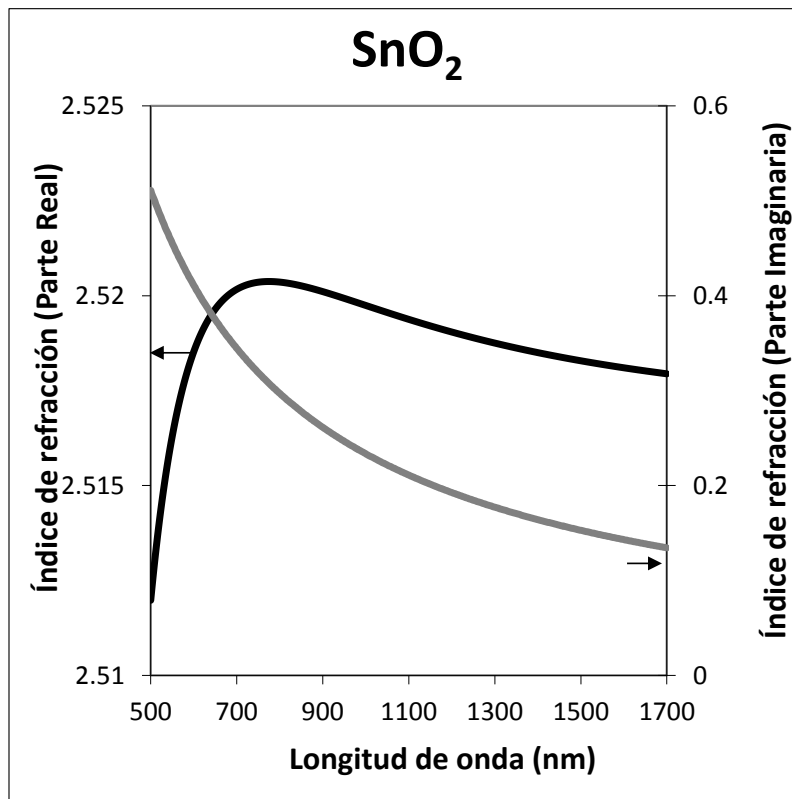


Fig. 1.9. Índice de refracción complejo del modelo utilizado del SnO_2 .

Los parámetros usados para realizar el modelos son: $\varepsilon_{\infty}=1$, $B_k=6.2$ eV, $A_k=6.6$ eV² y $E_k=205$ eV. De acuerdo con los parámetros anteriores, se obtienen en la Fig. 1.9 las curvas con valores de índice de refracción y coeficiente de extinción.

1.4. Generación de LMRs sobre fibra óptica sin *cladding*.

Como se ha mencionado anteriormente, la estructura óptica principal que se utiliza es la fibra óptica. En este sentido, se puede adaptar la Fig.1.3 sustituyendo el sustrato genérico por una guía-onda de sílice que será la fibra óptica. La Fig. 1.10 muestra un esquema de una fibra óptica típica con el núcleo de sílice y las capas de revestimiento. Debido a las diferencias entre sus índices de refracción, la luz se propaga a través del núcleo mediante reflexión total interna.

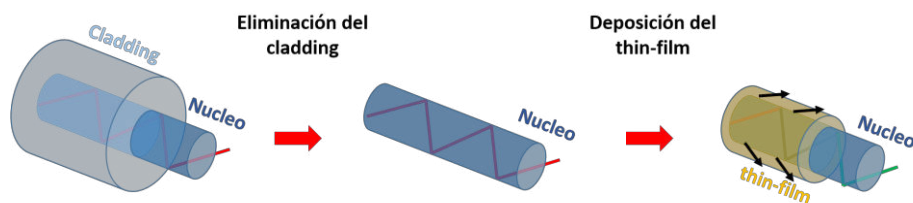


Fig. 1.10. Esquema del proceso de deposición de un *thin film* para una fibra óptica con el cladding eliminado.

Una de las formas más sencillas de modificar las condiciones para la propagación de la luz en una fibra óptica es acceder directamente al núcleo. De hecho, se puede encontrar en el mercado fibra óptica con revestimiento extraíble de polímero. En consecuencia, esta técnica otorga la posibilidad real de modular la luz que se propaga en el núcleo. Se utiliza una fibra óptica multimodo con revestimiento extraíble, también conocida como *cladding removed multimode optical fibers (CRMMF)*. Si sobre esta fibra se deposita con un *thin film*, se pueden obtener LMRs si este material cumple las condiciones de generación de estas resonancias. Esta es la forma más sencilla de generar este tipo de resonancias utilizando fibra óptica.

En la Fig. 1.11 se muestra un ejemplo de cambio de longitud de onda del LMR mientras se realiza el proceso de fijación del *thin film*, en este caso en un *thin film* de PAH/PAA.

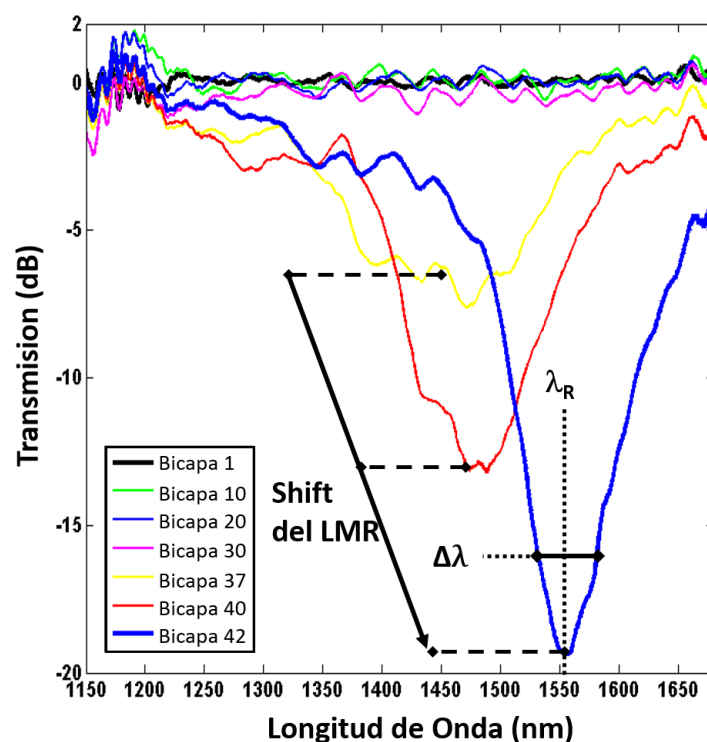


Fig. 1.11. Forma de onda típica del LMR en función del incremento del grosor del *thin film* de PAH/PAA (Socorro Leránoz 2015).

Antes de abordar el estudio de los LMR es preciso definir unos conceptos clave que ayudaran a su estudio durante los capítulos posteriores. En esencia, los principales parámetros para definir un LMR son tres, y están indicados en la Fig. 1.11.

El primer parámetro importante es la longitud de onda de la resonancia (λ_R), definida como el valor de la longitud de onda con la atenuación máxima (o mínima de transmisión).

Además, es interesante analizar la anchura espectral de la resonancia. Para tener una idea de la resolución dada por este tipo de resonancias, es bueno para definir su anchura espectral ($\Delta\lambda$) como el rango de longitudes de onda que abarca el LMR a nivel de transmisión de 3 dB por encima del mínimo resonancia

o a un nivel de 3 dB por debajo del máximo de absorción de la resonancia. En la Fig. 1.11 esta magnitud aparece como $\Delta\lambda$.

Por otra parte, debido a su capacidad para desplazarse en longitud de onda, la magnitud "desplazamiento de LMR" denota el número de nanómetros que el LMR se desplaza en el espectro óptico, ya sea debido a la deposición de película fina o durante el proceso de detección cuando se utiliza como un sensor.

El objetivo principal de este apartado es describir lo que sucede con la luz cuando es guiada a través de fibra óptica a la que se le ha sustituido el *cladding* por una película delgada de algún material que cumpla con las condiciones para la generación de LMRs. Además, dado que este tipo de fibra multimodo puede guiar la luz en un amplio rango espectral, se presentará una caracterización del comportamiento de los LMRs en el rango espectral desde el visible hasta el infrarrojo.

1.4.1. Configuración de la fibra Óptica

Para llevar a cabo este estudio, se ha desarrollado una configuración de fibra óptica en transmisión con el fin de caracterizar los dispositivos basados en LMR. Esta configuración se basa en los trabajos desarrollados por Jorgenson y Yee (R.C. Jorgenson and Yee 1993) que utilizan para trabajar con sensores de fibra óptica basados en SPR. Esta configuración que utiliza Jorgenson es una adaptación a la fibra óptica de la configuración Kretschmann (R C Jorgenson et al. 1990; Ralph C. Jorgenson et al. 1993; R C Jorgenson and Yee 1994). Esta adaptación supera algunos de los inconvenientes de modelo Kretschmann, tales como la complejidad del montaje experimental o la necesidad de un prisma óptico. La nueva configuración presenta las ventajas generales relacionadas con los sensores de fibra óptica (inmunidad a interferencias electromagnéticas, biocompatibilidad, bajo peso, pequeño tamaño o alta sensibilidad).

Como se puede ver en la Fig. 1.12, la luz se introduce en la fibra óptica y se recoge en el otro extremo de la fibra mediante un espectrómetro. En el medio de la trayectoria óptica, se encuentra una región en la que el núcleo de la fibra óptica se recubre con el material generador de LMRs. Además, con esta configuración es posible controlar y monitorizar la generación de los LMRs

durante el proceso de deposición del *thin film* para algunas técnicas de fabricación.

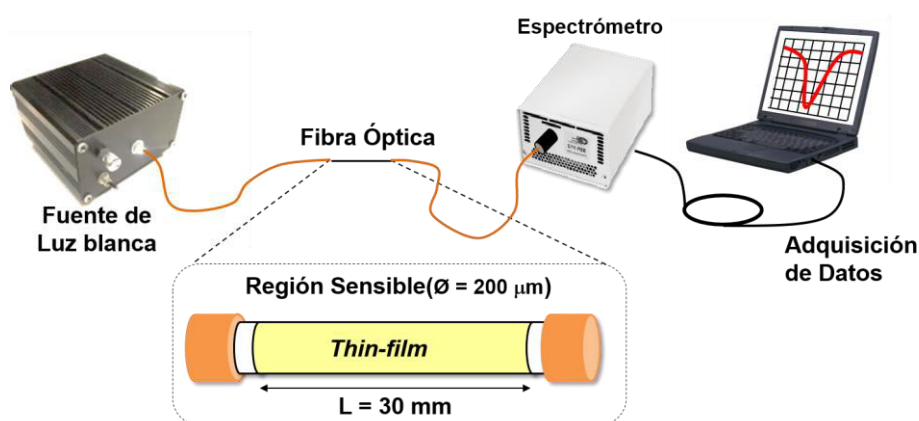


Fig. 1.12. Montaje experimental utilizado para la caracterización de las resonancias y detalle de la región generadora de LMRs.

1.4.2. Estudio teórico de LMRs en CRMMF

En primer lugar, se mostrarán algunas simulaciones realizadas con el software FIMMWAVE®. La Fig. 1.13(a) muestra un esquema de una CRMMF depositada con una película delgada para obtener el correspondiente LMR. La guía-ondas es un núcleo de sílice cilíndrica de índice de refracción del sílice ($n = 1.45$) y un diámetro de $200\ \mu\text{m}$. El *thin film* es un material con índice de refracción $1.548 + 0.0105i$ y un espesor de $330\ \text{nm}$. Estos son los valores estimados para una película delgada de polímero que se presentará posteriormente en la sección experimental, que está basado en (Ignacio Del Villar et al. 2005). Por simplicidad se asumen los índices de refracción constantes en el espectro. La longitud de la zona sensible o sin *cladding* es de $40\ \text{mm}$, de manera similar a (Ignacio Del Villar et al. 2005; Zamarreño et al. 2011). Lanzado un haz de luz desde un extremo de la fibra óptica con una fuente blanca de ancho espectro, que se modela como una fuente de Gauss. Después de eso, la luz pasa a través de la región sensible donde la película delgada se encuentra depositada. Finalmente, la luz se recibe en el otro extremo de la fibra

óptica. Según lo expuesto en los apartados anteriores, a medida que aumenta el espesor de película delgada, algunos de los modos fundamentales acoplarán luz a la película (flechas verdes), que provoca pérdidas de potencia en una gama de longitudes de onda determinada y la generación del LMR correspondiente. Por otra parte, en (Ignacio Del Villar et al. 2012; I Del Villar et al. 2010) se indica que el LMR descrito se puede desplazar hacia el rojo. En este caso, el hecho de simular un espesor de capa fina de 330 nm hace que el LMR se encuentre centrado en torno $\lambda_R = 1425$ nm (Zamarreño et al. 2011), por lo que el análisis se basa en este supuesto.

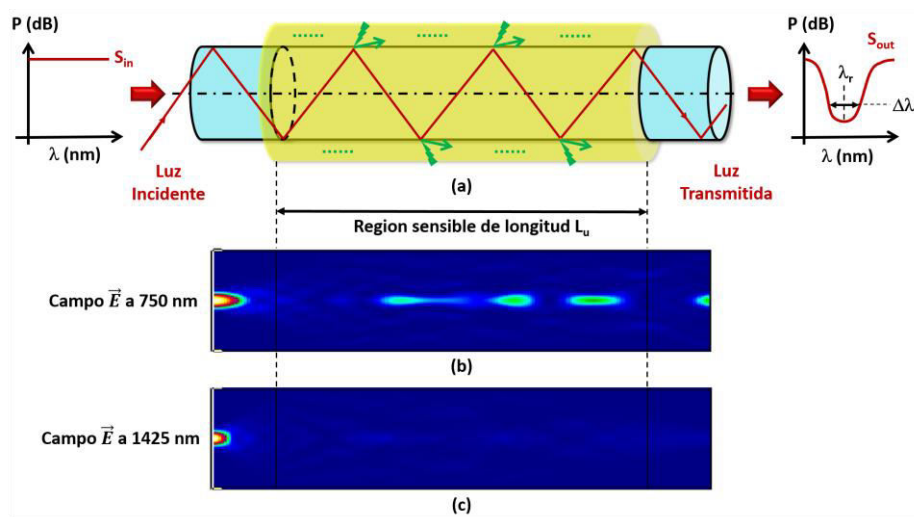


Fig. 1.13. (a) Esquema de propagación de la luz con un *thin film* depositado sobre una CRMMF, basado en la teoría de rayos. Campo eléctrico longitudinal distribuido a lo largo del área sensible para (b) 750 nm y (c) 1425 nm, respectivamente, simulado usando el modo teórico de FIMMWAVE® (Socorro Leránoz 2015).

Las Fig. 1.13 b y c muestran la distribución del campo eléctrico en la sección longitudinal de la fibra óptica a 750 nm y 1425 nm, respectivamente. Los colores más brillantes indican que la máxima intensidad de campo eléctrico se encuentra en esa posición, mientras que los colores más fríos indican la presencia de una intensidad baja de campo eléctrico. En ambos casos, la difusión del campo óptico se visualiza inmediatamente después de acoplar la luz en la guía-onda. Esto es debido a que las variaciones en los modos de la luz se producen en la guía-onda después de entrar en ella. Una vez que se deposita la película delgada,

la interacción de los diferentes modos guiados en el núcleo con el interfaz *thin film* - sílice provoca una transmisión de luz diferente en función de la longitud de onda. Por lo tanto, para 750 nm, fuera de la zona de longitudes de onda del LMR, se puede observar una mejor propagación de la luz en la salida. Sin embargo, para 1425 nm, donde se encuentra centrado el LMR, se induce su atenuación máxima, por lo que sólo una pequeña cantidad de luz puede ser recibida en el lado de detección.

Ahora, se puede hacer un análisis centrándose en las secciones transversales en cada etapa de la propagación. En la Fig. 1.14, se representa el campo eléctrico en la sección transversal en diferentes etapas de la trayectoria óptica, por las mismas longitudes de onda previamente analizadas.

Al comienzo (a), se puede observar un haz principal visible, lo que indica que la luz se encuentra totalmente guiada en el interior del núcleo de sílice. Los lóbulos laterales corresponden al ligero acoplamiento de la luz de los modos de orden superior que se propagan en la fibra óptica en la introducción de la luz al comienzo de la fibra óptica. En el centro de la zona de depositado, el efecto del LMR existente se visualiza en el lóbulo principal, que se atenúa parcialmente para 750 nm, al mismo tiempo, existe un acoplamiento de la luz a la parte externa de la guía-ondas, esto es, al *thin film*.

Sin embargo, en el caso de 1425 nm, la mayor parte de la luz se atenúa en el lóbulo principal y sólo una pequeña contribución del campo eléctrico (apenas 0.015 V / μm) se propaga en la parte exterior de la guía de ondas. Aquí es donde se puede observar que la luz se acopla a la película delgada.

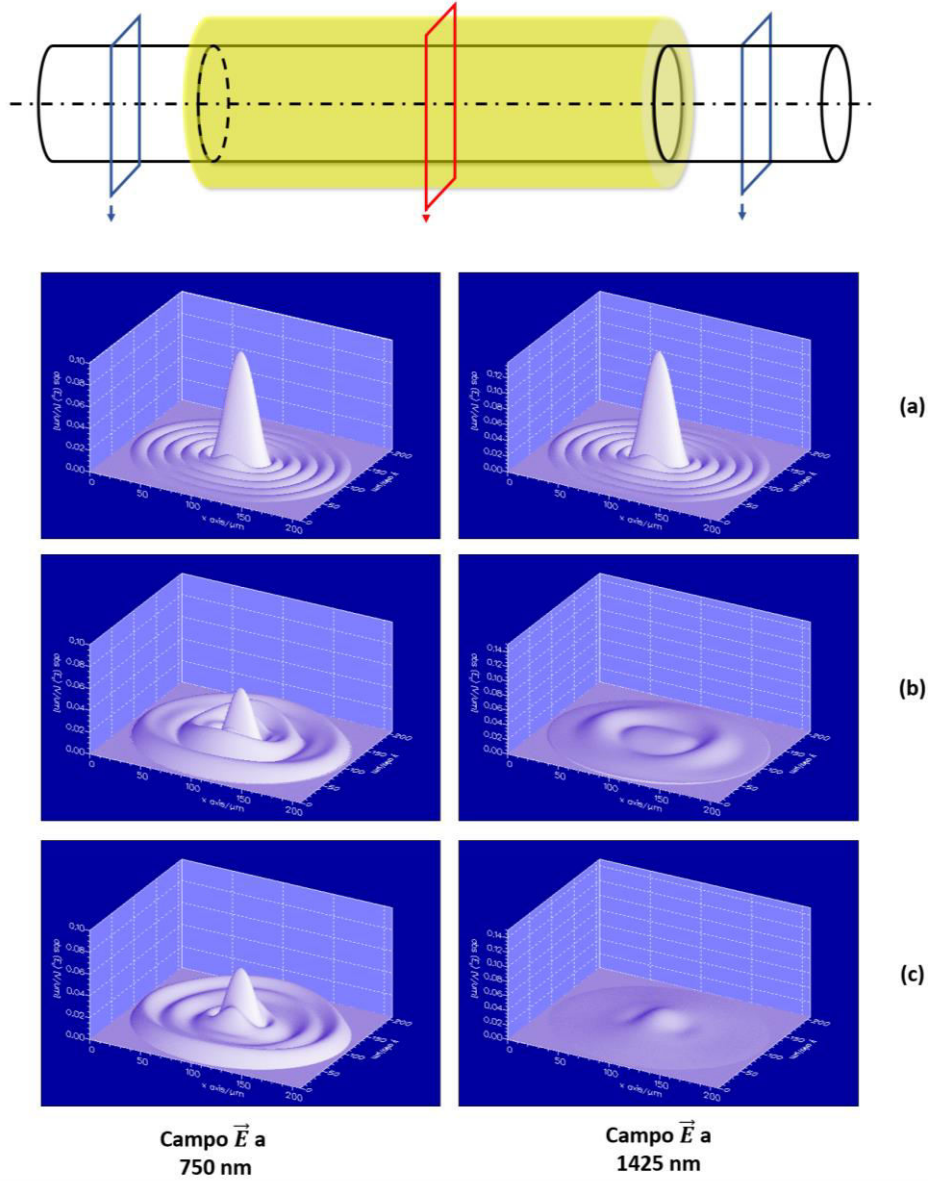


Fig. 1.14. Datos numéricos obtenidos en las cross-section de las fibras CRMMF estudiadas (a) antes del comienzo del *thin film*, (b) en el centro del área depositada, lo que significa a $L = Lu/2 = 20$ mm y (c) antes de la entrada del detector, respectivamente. Simulaciones obtenidas para 750 y 1425 nm en FIMMWAVE® (Socorro Leránz 2015).

Una vez que se deja atrás el área recubierta, los modos se reorganizan y cumplen las condiciones correspondientes para ser propagados por el núcleo de sílice. El lóbulo principal se mantiene para ambas longitudes de onda (λ), aunque hay algunas diferencias. En el caso de 750 nm, existe una contribución principal del campo de $0.05 \text{ V} / \mu\text{m}$ en el lóbulo principal y alrededor de $0.02 \text{ V} / \mu\text{m}$ en los lóbulos exteriores que todavía persisten. Esto significa que una parte considerable del campo se propaga en el núcleo en esta longitud de onda. Por otra parte, la presencia de lóbulos secundarios indica que existe también una contribución considerable de modos de orden superior debido al efecto de atravesar la zona de la película delgada depositada. En el caso de 1425 nm, no hay lóbulos secundarios relevantes, lo que significa que la luz ha sido absorbida en la película delgada, y sólo un ligero lóbulo principal de $0.015 \text{ V} / \mu\text{m}$ se detecta. Esto indica que en 1425 nm el LMR induce su atenuación máxima y sólo un poco de luz se puede detectar a esta longitud de onda.

1.5. Parámetros importantes en la generación de LMRs en CRMMF

Para poder entender el comportamiento de los LMRs y su generación en fibra óptica se va a realizar la caracterización tanto teórica como experimental de dos materiales poliméricos con características bastante diferentes entre ellos, como lo son las matrices poliméricas de hidrocloreuro de polialilamina/ácido poliacético (PAH/PAA) y el dióxido de titanio / 4-sulfonato sódico de estireno (TiO_2/PSS). Los datos relativos a estos materiales, así como su modelo teórico se han descrito previamente en el apartado 1.3.

El revestimiento de TiO_2/PSS se deposita mediante el método LbL (Decher 1997) en la zona que se ha eliminado el *cladding* de la fibra óptica (Ota et al. 2002). El mismo procedimiento se sigue para el caso del dispositivo recubierto con PAH / PAA.

La potencia transmitida se representa en la Fig. 1.15 en función del espesor de recubrimiento y la longitud de onda para los dos *thin films* depositado: TiO_2/PSS y PAH/PAA, respectivamente. En ambos casos, la región sensible está rodeado de agua ultrapura (con una conductividad de $18.2\text{M}\Omega$ y un índice de refracción de 1.321 a 1300 nm).

Las simulaciones realizadas concuerdan con los resultados experimentales, lo que confirma la validez del modelo utilizado para la realización de las simulaciones. Las regiones en negro que se pueden observar en la Fig. 1.15 representan una zona de transmisión baja, lo que indica la presencia de un LMR.

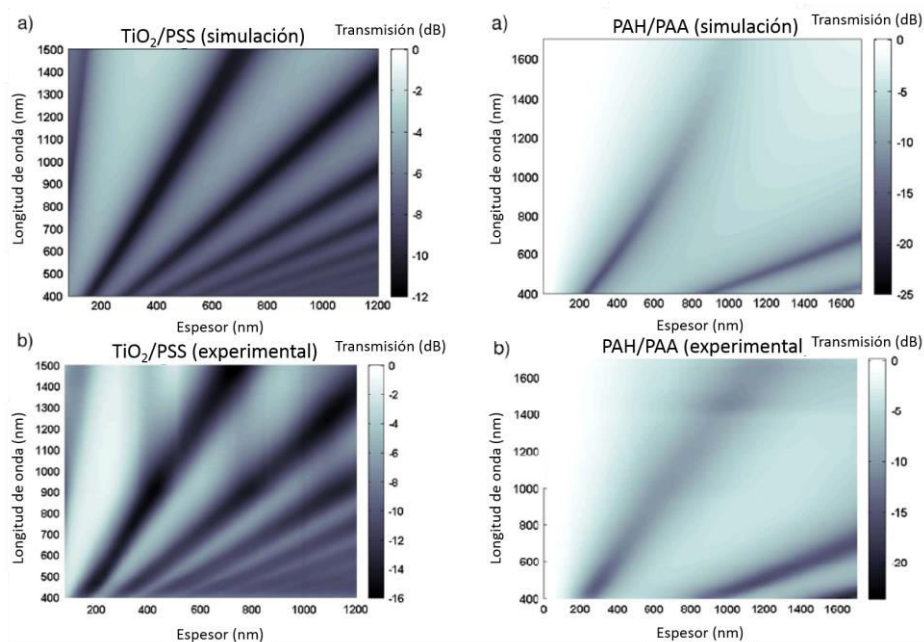


Fig. 1.15. Respuesta espectral obtenida en función del espesor de capa para (columna Izquierda) un *thin film* de alto índice de refracción y (columna derecha) un *thin film* de bajo índice de refracción depositados sobre una CRMMF (el índice de refracción externo es 1.321): (a) teórico, (b) experimental (Ignacio Del Villar et al. 2012).

Con el fin de poder analizar en los apartados posteriores la forma de los espectros recogidos, en la Fig. 1.16, se representan dos espectros obtenidos de los dispositivos con recubrimientos de TiO_2/PSS de espesores 333 y 1165 nm. Además, se muestran también en la Fig. 1.17 dos espectros obtenidos para los dispositivos con recubrimientos PAH/PAA de espesor 750 y 1200 nm. Tanto para las Fig. 1.16 y Fig. 1.17, el índice de refracción medio externo (SMRI) es 1.321.

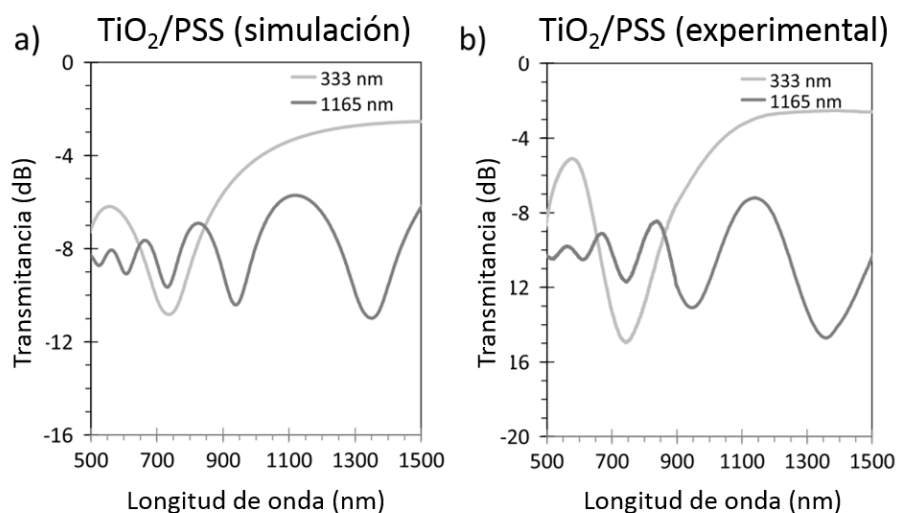


Fig. 1.16. Espectros en transmisión para dos espesores diferentes (333 y 1165 nm) de recubrimientos de TiO_2/PSS sobre CRMMF (el índice de refracción externo es 1.321): (a) teórico, (b) experimental (Ignacio Del Villar et al. 2012).

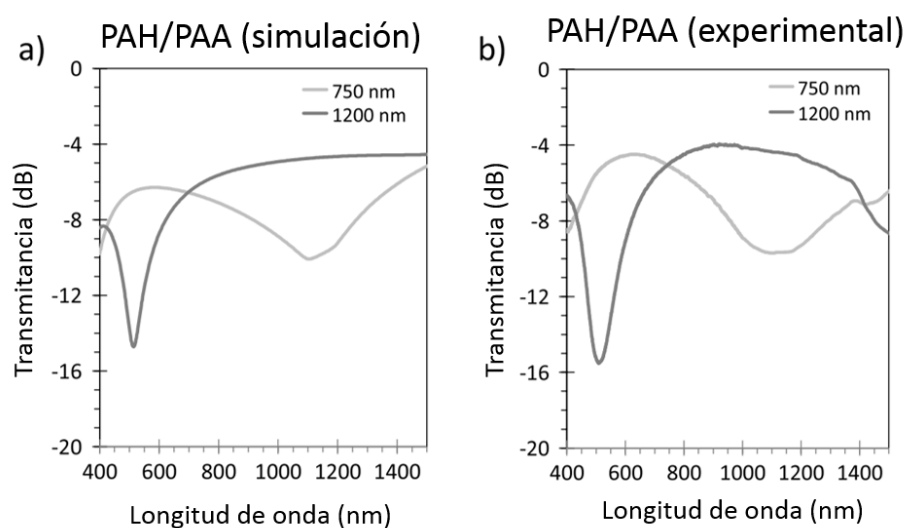


Fig. 1.17. Espectros en transmisión para dos espesores diferentes (750 y 1200 nm) de recubrimientos de PAH/PAA sobre CRMMF (el índice de refracción externo es 1.321): (a) teórico, (b) experimental (Ignacio Del Villar et al. 2012).

La sensibilidad a los diferentes parámetros de la CRMMF recubierta con una película delgada se analizará en detalle en las siguientes subsecciones. Para mayor simplicidad se utilizará la siguiente notación:

- $S_{\text{thickness}}$, sensibilidad a las variaciones de espesor de revestimiento expresada como cambio de longitud de onda frente a la variación del espesor (nm/nm);
- $S_{\text{coatingindex}}$, sensibilidad a las variaciones del índice de refracción del recubrimiento expresado como cambio de longitud de onda frente a la variación del índice de refracción del recubrimiento [unidad nm / índice de refracción (RIU)];
- S_{SMRI} , sensibilidad a las variaciones de SMRI expresada como cambio de longitud de onda frente a la variación del índice de refracción externo (nm / RIU).

1.5.1. Sensibilidad en función del espesor del *thin film*.

En la Fig. 1.18, se representa teórica y experimentalmente la evolución de las longitudes de onda de resonancia de los LMRs generados con TiO_2/PSS y recubrimientos de PAH/PAA en función del espesor de recubrimiento con un SMRI fijado a 1.321.

Es fácil de comparar ambas estructuras, en primer lugar se puede observar que el número de LMRs obtenidos con TiO_2/PSS es mayor que el número de LMRs obtenidos con PAH/PAA. La razón es que el índice de refracción del TiO_2/PSS es mayor que la de PAH/PAA y, por lo tanto, la estructura TiO_2/PSS puede soportar más modos con pérdida que la estructura de PAH/PAA en las mismas condiciones (espesor y SMRI).

En segundo lugar, las representaciones de los LMRs son casi lineales, lo que indica que el $S_{\text{thickness}}$ (la sensibilidad expresada como cambio de longitud de onda frente a la variación del espesor de recubrimiento) se mantiene constante para los diferentes valores de espesor del recubrimiento.

Además de esto, se puede observar que $S_{\text{thickness}}$ disminuye progresivamente a medida que se avanza en el orden de LMR en ambos casos (revestimientos de TiO_2/PSS y PAH/PAA). De hecho, si se compara el segundo LMR generado con el revestimiento de PAH/PAA con el séptimo obtenido con el revestimiento de TiO_2/PSS , ambos de ellos se ajustan casi exactamente, lo que demuestra que los LMRs representados en función del espesor del recubrimiento ocupan la misma posición si poseen el mismo $S_{\text{thickness}}$, siempre y cuando el SMRI se mantenga constante. Por otra parte, un análisis cuidadoso de la Fig. 1.18 permite llegar a la conclusión de que todos los LMRs convergen en el mismo punto del eje de longitud de onda, coincidiendo con la longitud de onda de corte de la guía-ondas.

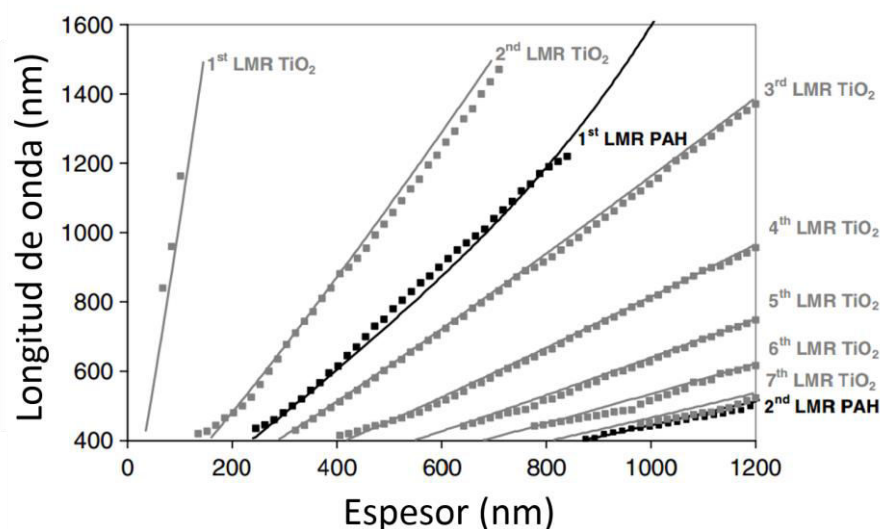


Fig. 1.18. Longitudes de onda de los LMRs en función del espesor de *thin film* para dos materiales diferentes: PAH/PAA y TiO_2/PSS (el índice de refracción externo es 1.321). Datos simulados en línea continua y datos experimentales en cuadrados (Ignacio Del Villar et al. 2012).

En vista de las diferencias entre los resultados obtenidos con TiO_2/PSS y revestimientos PAH/PAA , es interesante analizar el $S_{\text{thickness}}$ en función del índice de refracción de recubrimiento para un SMRI fijo de 1.321 (véase la Fig. 1.19). Con el fin de evitar la influencia de la longitud de onda, el $S_{\text{thickness}}$ se

evalúa como la variación de espesor que conduce a un cambio de longitud de onda de la resonancia entre 700 y 800 nm.

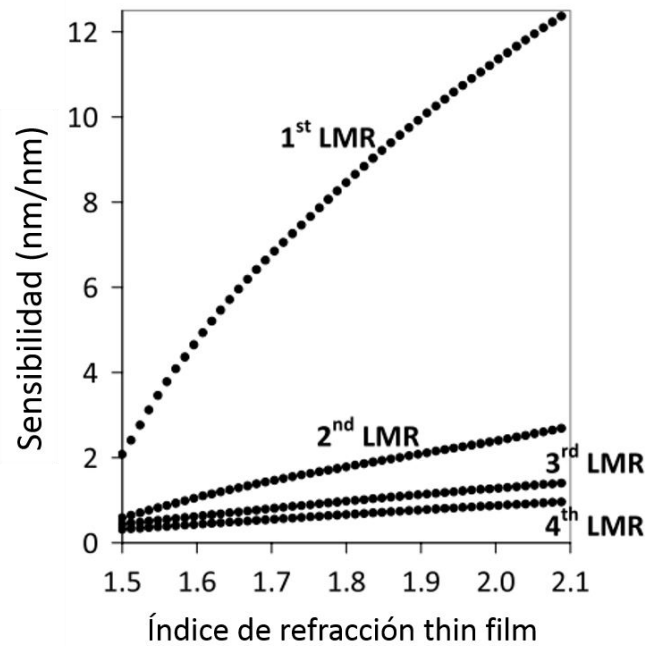


Fig. 1.19. $S_{\text{thickness}}$ en función del índice de refracción del *thin film* (el SMRI es 1.321) (Ignacio Del Villar et al. 2012).

Después de ver los resultados de las Fig. 1.18 y Fig. 1.19, se puede concluir que con el fin de aumentar el $S_{\text{thickness}}$, la mejor opción es supervisar el primer LMR y seleccionar un recubrimiento con alto índice de refracción. Otra observación interesante en la Fig. 1.19 es que la relación entre los LMRs del $S_{\text{thickness}}$ se mantiene constante independientemente del valor del índice de refracción del *thin film*.

En la Fig. 1.20, la evolución de la longitud de onda de resonancia de los LMRs, generado con un revestimiento con el índice de refracción de TiO_2/PSS se representa en función del espesor a dos SMRIs diferentes: 1.321 y 1.421.

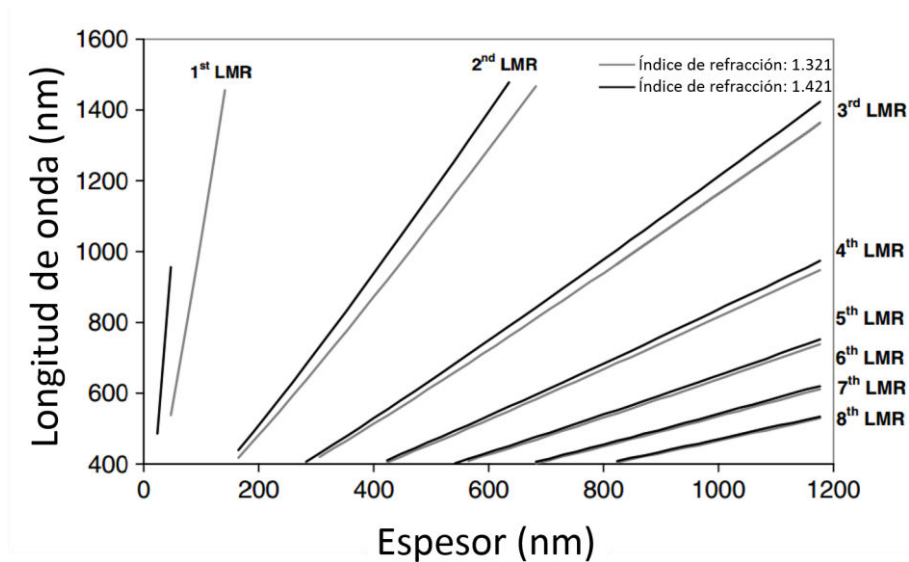


Fig. 1.20. Longitud de onda del LMR en función del espesor del *thin film* para dos SMRI diferentes: 1.321 y 1.421, (el índice de refracción del *thin film* es el del TiO_2/PSS) (Ignacio Del Villar et al. 2012).

Es obvio que el $S_{\text{thickness}}$ se mejora para todos los LMRs cuando se aumenta el SMRI. Con el fin de obtener un mejor análisis, la evolución del $S_{\text{thickness}}$ en función del SMRI para un revestimiento con el índice de refracción de TiO_2/PSS se representa en la Fig. 1.21.

En esta figura, es interesante observar que a pesar de que, como en la figura 1.19, hay un aumento en función de la SMRI, la forma de las curvas es diferente. En particular, en el primer LMR, el aumento de la sensibilidad es proporcionalmente mucho mayor que el observado para el segundo, tercero, y cuarto LMR. Por otra parte, la sensibilidad aumenta de forma no lineal cuando este se aproxima al índice de refracción de la CRMMF, que es el de la sílice.

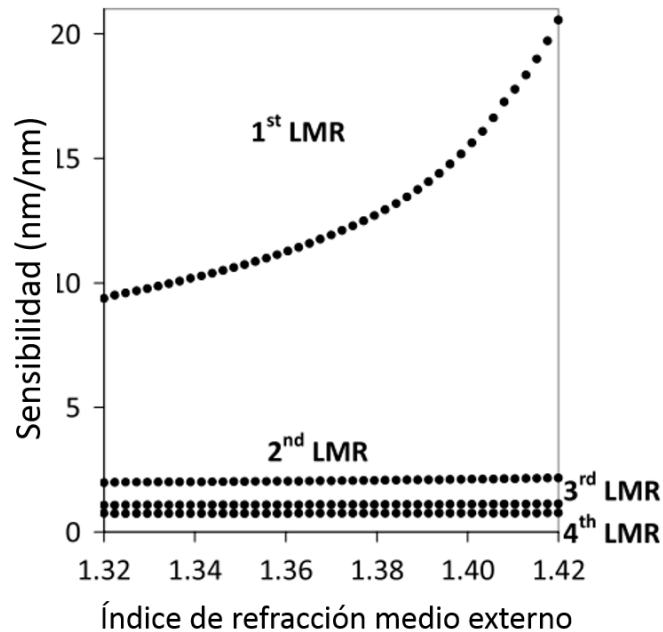


Fig. 1.21. $S_{thickness}$ en función del SMRI (el índice de refracción del *thin film* es el del TiO_2/PSS) (Ignacio Del Villar et al. 2012).

1.5.2. Sensibilidad frente a variaciones en el índice de refracción del *thin film*.

En este apartado, se va a realizar un análisis teórico de la sensibilidad para variaciones del índice de refracción del recubrimiento. El índice de refracción se compone de partes real e imaginaria. La parte real es responsable del cambio de longitud de onda del LMR, mientras que la parte imaginaria es responsable de la profundidad del LMR.

Dado que el objeto de este trabajo es el análisis de la longitud de onda de resonancia, el enfoque se centra en la parte real del índice de refracción del revestimiento. Sin embargo, antes de continuar con el análisis de la parte real o el índice de refracción del recubrimiento, es necesario probar el hecho de que la

parte imaginaria es responsable de la profundidad del LMR. En la Fig. 1.22 se obtienen espectros de transmisión con un revestimiento de espesor 333 nm y con el índice de refracción de TiO_2/PSS , pero con diferentes valores de la parte imaginaria del índice de refracción. El SMRI es 1.321.

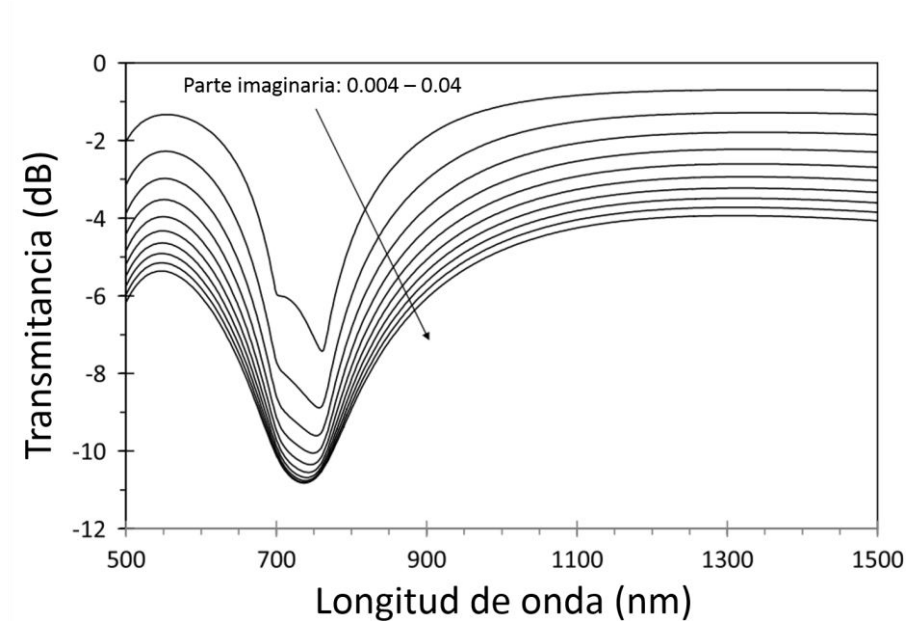


Fig. 1.22. Espectro en transmisión para diferentes índices de refracción. El índice de refracción real es el del TiO_2/PSS . El índice de refracción imaginario varía entre 0.004 y 0.04. El SMRI es 1,321 con un espesor de *thin film* de 333 nm (Ignacio Del Villar et al. 2012).

El aumento de la parte imaginaria conduce a un LMR más profundo, mientras que una disminución en la parte imaginaria conduce a un LMR no tan profundo. Por otra parte, el LMR se divide en dos mínimos locales. Para los casos estudiados, las resonancias están muy cerca en el espectro óptico, y no es posible distinguir el acoplamiento individual. Por lo tanto, solo es observable una única banda de atenuación.

Ahora se estudiará más en detalle el efecto de la variación de la parte real del índice de refracción del *thin film*. Por simplicidad, solo se tendrá en cuenta la parte real del índice de refracción de recubrimiento como el índice de refracción del *thin film*.

En primer lugar, la Fig. 1.23 representa las longitudes de onda de resonancia de los LMRs en función del índice de refracción de recubrimiento para dos espesores diferentes de *thin film*: 236 y 1200 nm. La parte imaginaria del índice de refracción de película fina se establece como la de TiO₂/PSS, y el SMRI se fija en 1.321.

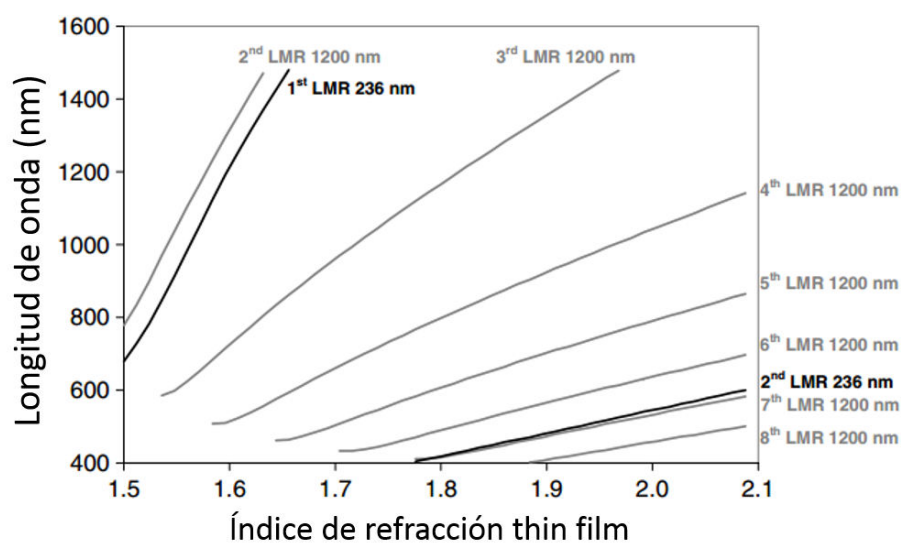


Fig. 1.23. Longitud de Onda de los LMRs en función del índice de refracción del *thin film* para dos espesores de *thin film* de: 236 and 1200 nm. El SMRI es 1,321 (agua) (Ignacio Del Villar et al. 2012).

En este caso, de manera similar al análisis del apartado 1.5.1, el número de LMRs obtenidos para un espesor de 1200 nm es mayor que el número de LMRs obtenidos con un espesor de 236 nm. En general, los recubrimientos gruesos generan más LMRs que los revestimientos delgados en las mismas condiciones de índices de refracción.

En segundo lugar, las curvas de los LMRs son casi lineales, lo que indica que $S_{\text{coatingindex}}$ permanece constante para diferentes valores de índice de refracción del recubrimiento.

Además de esto, también se puede observar que $S_{\text{coatingindex}}$ aumenta progresivamente a medida que se avanza hacia el primer LMR en ambos casos (236 y 1200 nm de *thin film*). De hecho, si se compara el segundo LMR generado

con el recubrimiento de 236 nm con el séptimo obtenido con el recubrimiento de 1200 nm, ambos se encuentran casi exactamente en la misma posición, lo que demuestra que los LMRs en función del espesor del *thin film* ocupan las mismas regiones si poseen el mismo $S_{\text{coatingindex}}$.

En vista de la diferencia entre los resultados obtenidos con los revestimientos de 236 nm y 1200 nm, es interesante analizar el $S_{\text{coatingindex}}$ en función del espesor para un SMRI fijo de 1.321 (véase la Fig. 1.24(a)). Con el fin de evitar la influencia de la longitud de onda en este parámetro, $S_{\text{coatingindex}}$ se evalúa como la variación de espesor que conduce a un cambio en longitud de onda de la resonancia de entre 700 y 800 nm.

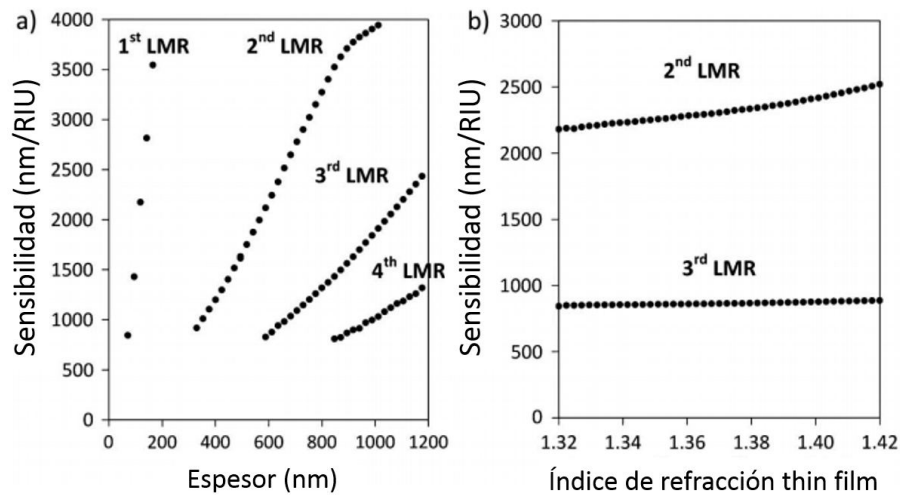


Fig. 1.24. $S_{\text{coatingindex}}$ en función de (a) espesor del *thin film* y (b) SMRI (el espesor del *thin film* es de 600 nm) (Ignacio Del Villar et al. 2012).

De los resultados mostrados en las Fig. 1.23 y Fig. 1.24(a), se puede concluir que, con el fin de aumentar el valor de $S_{\text{coatingindex}}$, la mejor opción es controlar la evolución del primer LMR y seleccionar un espesor de capa lo más grueso posible.

Hay otras dos importantes conclusiones que se pueden extraer de la Fig. 1.24(a). La primera de ellas es que $S_{\text{coatingindex}}$ aumenta casi linealmente para todos los LMRs. La segunda es que no hay datos disponibles para valores de espesor superiores a 200 nm en el caso del primer LMR, y para valores

superiores a 1000 nm para el segundo LMR. Esto indica que los LMRs se desplazan hacia longitudes de onda más altas que el rango espectral controlado de entre 400 y 1500 nm. En consecuencia, la ventaja de aumentar el espesor en términos de mejor $S_{\text{coatingindex}}$ se puede convertir en un problema de detección del LMR.

Este problema no se observó en la Fig. 1.19. La razón es que para el rango estudiado de índices de refracción del recubrimiento (1.5-2.1) y SMRIs (1.321-1.421), el cambio en longitud de onda de la resonancia no es tan brusco como en el caso estudiado variando los espesores del recubrimiento (0 -1200 nm).

Es importante indicar que los valores utilizados para el estudio de la influencia del espesor, el índice de refracción del *thin film*, y el SMRI, son los que normalmente se utilizan en los experimentos. En casos especiales podrían ser utilizados otros valores, pero al menos estos datos permiten llegar a la conclusión de que es más probable para obtener el primer LMRs fuera del rango espectral deseado cuando se utilizan espesores de recubrimiento grandes que cuando se realizan variaciones mayores en el índice de refracción del *thin film* o del SMRI.

La evolución de las longitudes de onda de resonancia de los LMRs generados con un revestimiento de 600 nm en función del índice de refracción del revestimiento se representa en la Fig. 1.24 para dos SMRIs diferentes: 1.321 y 1.421. Está claro que $S_{\text{coatingindex}}$ mejora para todos los LMRs cuando se aumenta el valor de SMRI.

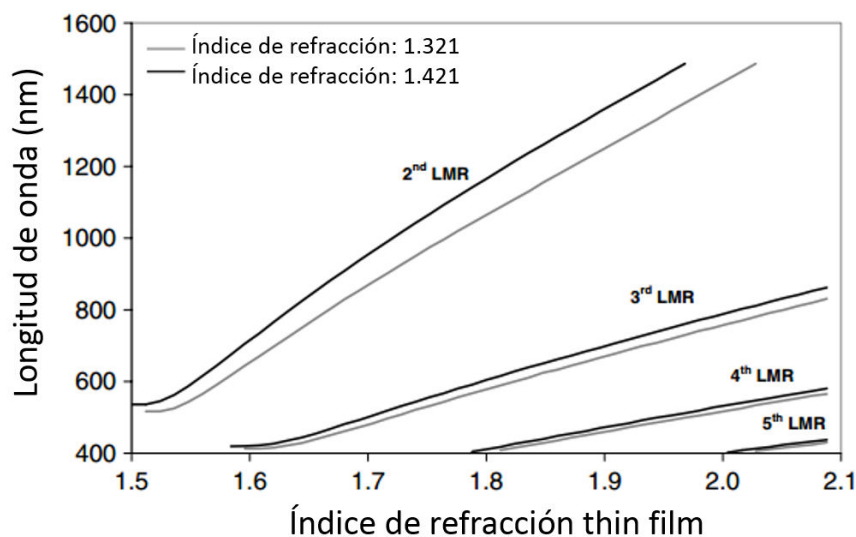


Fig. 1.25. Longitud de onda de los LMRs en función del índice de refracción del *thin film* para dos valores de SMRI diferentes: 1.321 y 1.421. Espesor del *thin film*: 600 nm (Ignacio Del Villar et al. 2012).

1.5.3. Sensibilidad frente a variaciones del SMRI

En este apartado, se presenta un análisis teórico de la sensibilidad frente a las variaciones de SMRI.

En primer lugar, en la Fig. 1.25 se presentan las longitudes de onda de resonancia de los LMRs en función del SMRI para dos valores diferentes de espesores del recubrimiento: 48 y 1200 nm. El índice de refracción de revestimiento es el mismo que el TiO_2/PSS . Al igual que en el análisis de los apartados anteriores, el número de LMRs obtenidos con un espesor de 1200 nm es mayor que el número de LMRs obtenidos con un espesor de 48 nm. La explicación es que un revestimiento de espesor posee un mayor número de modos con pérdida que una capa fina en las mismas condiciones.

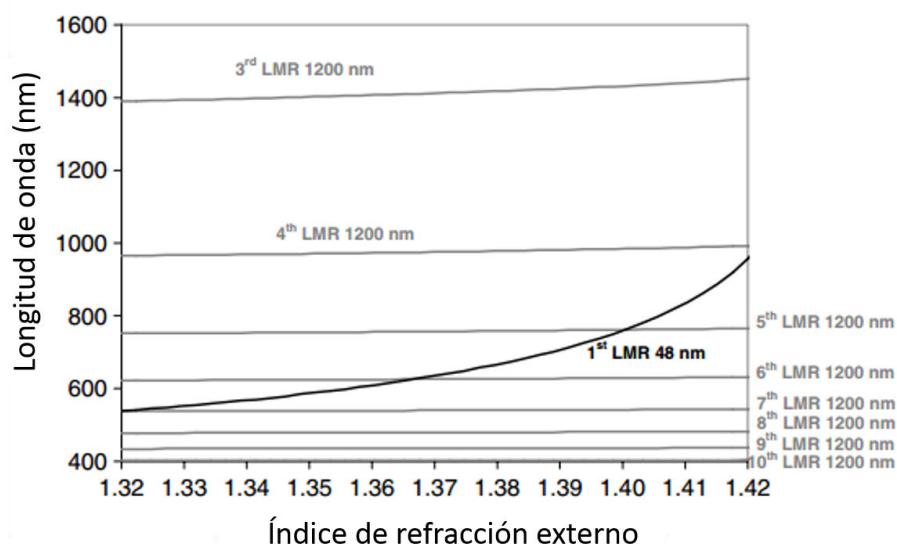


Fig. 1.26. Longitud de onda del LMR en función del SMRI para dos espesores de *thin film* diferentes: 48 y 1200 nm. El índice de refracción del recubrimiento es el del: TiO_2/PSS (Ignacio Del Villar et al. 2012).

En contraste con el análisis anteriores, las respuestas de los LMRs son no lineales (esto se observa especialmente en el primer LMR del recubrimiento de espesor 48 nm, pero también se podría observar para el resto de LMRs en el recubrimiento de 1200 nm de espesor con un zoom), lo que indica que el S_{SMRI} no permanece constante para diferentes valores de SMRI. De hecho, el S_{SMRI} aumenta progresivamente a medida que se aproxima al índice de refracción de la fibra óptica.

Otra conclusión interesante es que no hay superposición de los LMRs en función del SMRI para el mismo índice de refracción del recubrimiento. De hecho, el S_{SMRI} es mejor para *thin films* más delgados. Por lo tanto, con el fin de obtener una sensibilidad óptima, la mejor opción es controlar el primer LMR con una capa fina.

Además, en la Fig. 1.27, el S_{SMRI} ha sido representado para diferentes valores de grosor del recubrimiento. El índice de refracción de revestimiento es el de TiO_2/PSS . En vista de las curvas planas de la Fig. 1.26, es necesario modificar en este apartado el criterio utilizado para la sensibilidad en los apartados

anteriores. Ahora el S_{SMRI} es el cociente entre el cambio en longitud de onda experimentado en el intervalo entre 1.321 y 1.421.

En la Fig. 1.27, se aprecia claramente que el aumento de S_{SMRI} en función del espesor es lineal para todos los LMRs, algo que también se observó en la Fig. 1.24(a) cuando el $S_{coatingindex}$ se analizó en función del espesor del *thin film*. La similitud entre la Fig. 1.27 y la Fig. 1.24(a) ayuda a explicar que no hay datos disponibles para valores de espesor superiores a 600 nm en el caso del segundo LMR. Esto indica que el LMR se desplaza hacia longitudes de onda superiores a las controladas en el espectro que se encuentran entre 400 y 1500 nm. En consecuencia, la ventaja de aumentar el espesor en términos de mejor S_{SMRI} convierte en un problema para la detección de la LMR como ocurría en el caso del apartado anterior con el $S_{coatingindex}$.

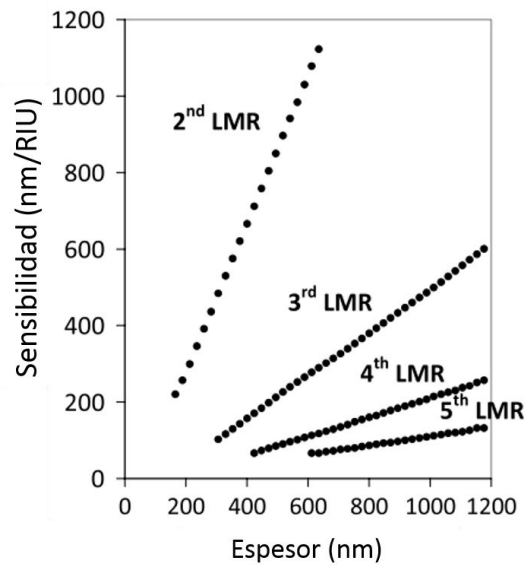


Fig. 1.27. S_{SMRI} en función del espesor de *thin film*. El espesor del recubrimiento es de 600 nm (Ignacio Del Villar et al. 2012).

En la Fig. 1.28, se representa la evolución de las longitudes de onda de los LMRs generados con un revestimiento de 600 nm en función del SMRI para índices de refracción de dos revestimientos: 1.55 y 2.1 (Ignacio Del Villar et al. 2012).

Como ocurre en la Fig. 1.26, no se observa superposición de los LMRs en función del SMRI para el mismo espesor del recubrimiento. Además de esto, hay un aumento de S_{SMRI} a medida que el orden de los LMR disminuye, al igual que se había observado en los apartados anteriores.

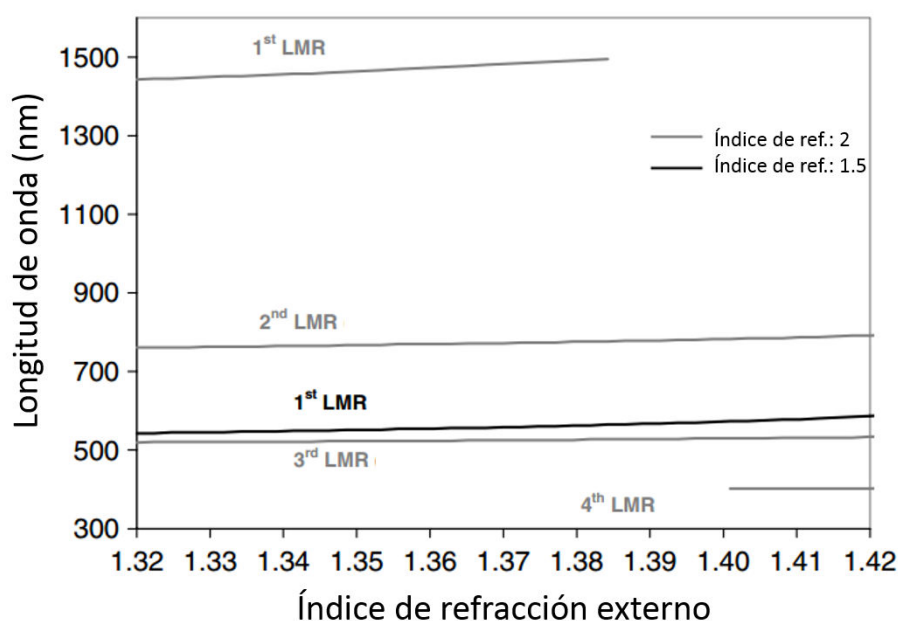


Fig. 1.28. Longitud de onda del LMR en función del SMRI para dos índices de refracción de *thin film* diferentes: 1.55 y 2. El espesor del *thin film* es 600 nm (Ignacio Del Villar et al. 2012).

Para un mejor análisis, la S_{SMRI} se ha representado en la Fig. 1.29 los diferentes índices de refracción del revestimiento para un espesor de *thin film* de 600 nm. El aumento de la sensibilidad se puede observar para todos los LMRs. Sin embargo, de manera similar a lo que ocurrió en la Fig. 1.19, la tasa de crecimiento no es lineal y decae para longitudes de onda elevadas. Es más, en este caso parece que se logra un valor máximo.

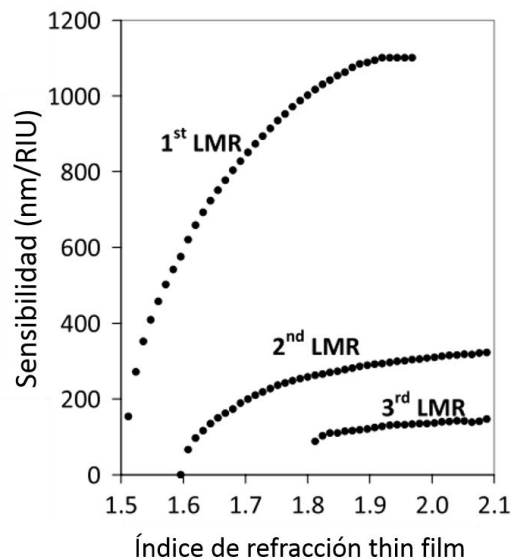


Fig. 1.29. S_{SMRI} en función del índice de refracción del *thin film*. El espesor del recubrimiento es de 600 nm (Ignacio Del Villar et al. 2012).

1.5.4. Resumen de los parámetros asociados a la sensibilidad de los LMRs

En la Tabla 1.2 se muestra una compilación de las reglas que pueden ser utilizadas para optimizar el diseño y la fabricación de los dispositivos basados en LMRs.

Los parámetros analizados son los más importantes en términos de diseño de sensores basados en LMRs. Estas reglas se han extraído para materiales que presentan condiciones que sean capaces de poder generar el fenómeno de los LMRs en un amplio rango espectral, como es el caso de los materiales analizados anteriormente, PAH/PAA and TiO_2 /PSS.

Sin embargo, si se utilizan otros materiales, se debe prestar atención si hay regiones en el espectro analizado por si se cumplen las condiciones para la

generación de SPRs. Este es el caso de ITO. En (Ignacio Del Villar et al. 2010) se demuestra que el LMR generado con ITO revestido CRMMF no se mueve de forma lineal en función del espesor. Esta es una contradicción con los resultados de la Fig. 1.18. La razón es que la presencia de una región en la que se cumplen las condiciones para la formación de SPR impide que el LMR se desplace hacia longitudes de onda más alta.

Tabla 1.2. Reglas para la Sensibilidad, expresadas como desplazamientos de longitud de onda frente a variaciones de un parámetro, ($S_{thickness}$, $S_{coatingindex}$, S_{SMRI}) (Ignacio Del Villar et al. 2012)

Sensibilidad			
	$S_{thickness}$	$S_{coatingindex}$	S_{SMRI}
Espesor de <i>thin film</i>	Constante	Crecimiento lineal	Crecimiento lineal
Índice de refracción del <i>thin film</i>	Crecimiento no lineal (pendiente decreciente)	Constante	Crecimiento no lineal (pendiente decreciente)
	Crecimiento no lineal (pendiente creciente)	Crecimiento no lineal, (pendiente creciente) Mayor separación entre <u>LMRs</u>	Crecimiento
SMRI	Mayor separación entre <u>LMRs</u>		

1.6. Conclusiones

En este capítulo se ha realizado una exposición del estado del arte de los principales fundamentos teóricos que sirven para el desarrollo de todo este trabajo.

Para comenzar, se ha realizado un repaso sobre las propiedades de los *thin films* y como estos pueden generar resonancias electromagnéticas. Se ha detallado las diferentes condiciones que tienen que cumplir estos materiales para generar LSPRs, SPRs y LMRs. También se ha expuesto los diferentes materiales que se utilizaran a lo largo del trabajo, así como sus modelos teóricos utilizados para las simulaciones de las características de estos materiales.

A continuación, se ha presentado el fenómeno de los LMR con la particularidad que conlleva la utilización de un *set-up* en transmisión utilizando fibra óptica a la que se le ha retirado el *cladding* externo.

Para concluir este capítulo, se ha realizado un repaso a los principales parámetros que influyen en los LMR de cara a optimizar la fabricación de refractómetros basados en este tipo de resonancias.

En los capítulos siguientes se mostrarán más específicamente los trabajos realizados para la fabricación de refractómetros basados en LMRs mediante dos técnicas diferentes y las diferentes aplicaciones realizadas con estos dispositivos.

Capítulo 2.

Refractómetros basados en LMRs mediante la técnica Dip-coating

En este capítulo se trata la fabricación de refractómetros en fibra óptica utilizando thin films de óxidos metálicos. Estos materiales se fijarán a la fibra óptica mediante la técnica de fabricación llamada Dip-coating. Las características de los diferentes materiales utilizados así como los diferentes parámetros elegidos para la fabricación son los que determinan en gran medida las propiedades finales del material fijado sobre la fibra óptica. Completando el este capítulo se incluyen tres contribuciones originales en las que se utilizan diferentes materiales para la fabricación de los refractómetros. Estos papers versan sobre (i) Comparación de refractómetros de ITO e In_2O_3 . (ii) Fenómeno del doble pico en refractómetros de In_2O_3 . y (iii) Fabricación de refractómetros utilizando películas de SnO_2

2.1. Introducción.

La realización de recubrimientos por dip-coating es una manera sencilla de depositar sobre un sustrato, en particular las pequeñas placas o cilindros, una película delgada uniforme que parte de una solución líquida y se solidifica sobre el sustrato.

Son numerosas las aplicaciones que se pueden encontrar de esta técnica, encontrando uno de sus principales campos de aplicación en la fabricación de materiales. La versatilidad y simplicidad del proceso ha provocado que el dip-coating sea uno de campos con mayor crecimiento de la química contemporánea (Lukowiak and Strek 2009).

Además, la utilización de materiales basados en óxidos conductores transparentes ha experimentado un crecimiento exponencial en los últimos tiempos. Estos materiales son utilizados en diferentes campos, tales como las células solares, sensores de gas, diodos orgánicos emisores de luz, pantallas de alta definición y de cristal líquido, ventanas y electrocrómicos inteligentes o recubrimientos para aplicaciones arquitectónicas (Castellano 1992; Aberle 2009). Además, la estabilidad química de estos materiales en comparación con otros metales, permite una amplia gama de aplicaciones adicionales. Por ejemplo, el ITO debido a su conductividad y transparencia se ha utilizado en la fabricación de sensores conductivos (Patel, Patel, and Vaishnav 2003) y sensores ópticos, (Zamarreño et al. 2009; Konry and Marks 2005).

Para poder llevar a cabo el proceso de construcción, se ha aplicado una técnica desarrollada por Ota (Ota et al. 2002) para la fabricación de recubrimientos por inmersión. Se ha tenido que realizar una adaptación del método para recubrir los sustratos de fibra óptica, puesto que esta técnica estaba diseñada principalmente para realizar recubrimientos en sustratos planos.

2.2. Proceso de fabricación.

Por lo general, la técnica de deposición de recubrimientos por inmersión utiliza una solución de polímeros o partículas como precursor o gel. Estos precursores son generalmente cloruros metálicos o hidróxidos que pueden ser disueltos en agua o en algunos compuestos orgánicos. Los cambios en la solución durante el proceso y sus parámetros químicos (concentración, pH...) tienen una influencia muy importante en la estructura del gel y, por lo tanto, en las propiedades finales del recubrimiento.

Una vez que la solución está preparada, el sustrato previamente limpiado se sumerge en dicha solución, y después de un tiempo determinado se retira. Un parámetro crítico en esta técnica de fabricación es la velocidad de extracción del sustrato de la disolución, pues determina en gran medida el espesor y la homogeneidad de cada capa. Velocidades de extracción elevadas darán lugar a capas con más espesor pero a la vez menos homogéneas. Mientras que velocidades reducidas permitirán crecimientos con capas más delgadas y homogéneas (Brinker et al. 1992).

Después, el sustrato se somete a un ciclo de secado durante un tiempo fijo. Este paso puede incluir algún tipo de procesamiento adicional, tal como tratamientos térmicos en condiciones específicas de temperatura y presión.

Estos pasos se pueden repetir cíclicamente hasta que el recubrimiento ha adquirido las características y espesor deseados. Ocasionalmente, un tratamiento térmico final es necesario para estabilizar la película y ajustar sus propiedades. En la Fig. 2.1 se muestra una representación esquemática de las diferentes etapas.

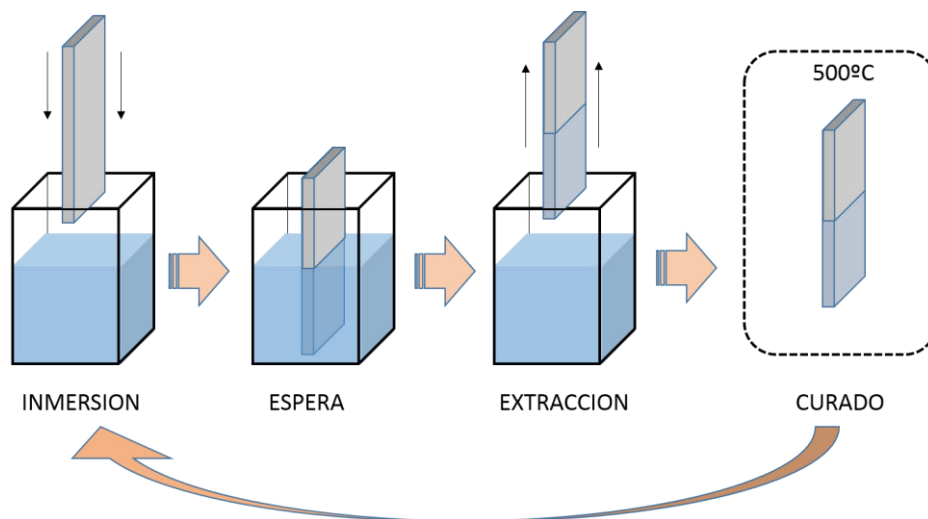


Fig. 2.1. Diferentes etapas del proceso de deposición mediante recubrimiento por dip- coating

2.3. Deposición de películas de óxidos metálicos sobre fibra óptica.

Los materiales que se utilizan para fabricar los sensores de fibra óptica que se presentan en este capítulo se depositan sobre el núcleo de fibra óptica mediante la adaptación del proceso de recubrimiento por inmersión previamente desarrollado por Ota et al (Ota et al. 2002) que se ha citado anteriormente.

La primera etapa del proceso es la preparación del sustrato. En este caso, el recubrimiento se deposita sobre el núcleo de una fibra multimodo con núcleo y *cladding* de diámetros de 200 y 225 micras, respectivamente. El *cladding* es polimérico para permitir su retirada (modelo FT silica/TEQS de Thorlabs Inc.). En primer lugar, se elimina químicamente el *cladding* de un fragmento de fibra de aproximadamente 10 cm. Después de eso, el sustrato se somete a un baño en ultrasonidos de sucesivas disoluciones de detergente, agua ultrapura y acetona con el fin de limpiar completamente el núcleo de la fibra óptica. De esta manera, el sustrato está listo para comenzar el proceso de fabricación de la película deseada.

Las soluciones a utilizar durante la construcción se preparan con InCl_3 , SnCl_4 o una mezcla de ambos compuestos utilizando etanol como disolvente. Así, las capas de ITO para depositar sobre la fibra se preparan con InCl_3 y SnCl_4 en una proporción 90:10. Para las películas de Óxido de Indio se utilizará sólo InCl_3 y se utilizará SnCl_4 para obtener los recubrimientos de Óxido de Estaño. Todos los productos químicos utilizados en estos experimentos fueron adquiridos de Sigma-Aldrich.

Después de preparar la solución, ésta se agita durante 5 horas a temperatura ambiente. Tras este periodo se añade Tween80 para aumentar la viscosidad de la solución y favorecer la adhesión de los iones al sustrato. Posteriormente se mantiene la solución agitando hasta su utilización.

Una vez que el sustrato y la solución se encuentran preparados, el proceso de fabricación se inicia mediante la inmersión del sustrato en la disolución preparada durante 1 minuto y extrayéndolo posteriormente a una velocidad constante de 4 cm / s. A continuación, las fibras ópticas se introducen en un horno a 500°C para realizar la oxidación de los iones que se encuentran sobre el sustrato. Estos pasos se repiten hasta que el espesor del recubrimiento alcanza

el espesor deseado. Llegado este punto, se realiza un tratamiento final a 300°C en un horno con atmosfera de nitrógeno. Finalmente, los sustratos recubiertos se enfrían a temperatura ambiente. Este proceso se viene recogido en el diagrama que se muestra en la Fig. 2.2

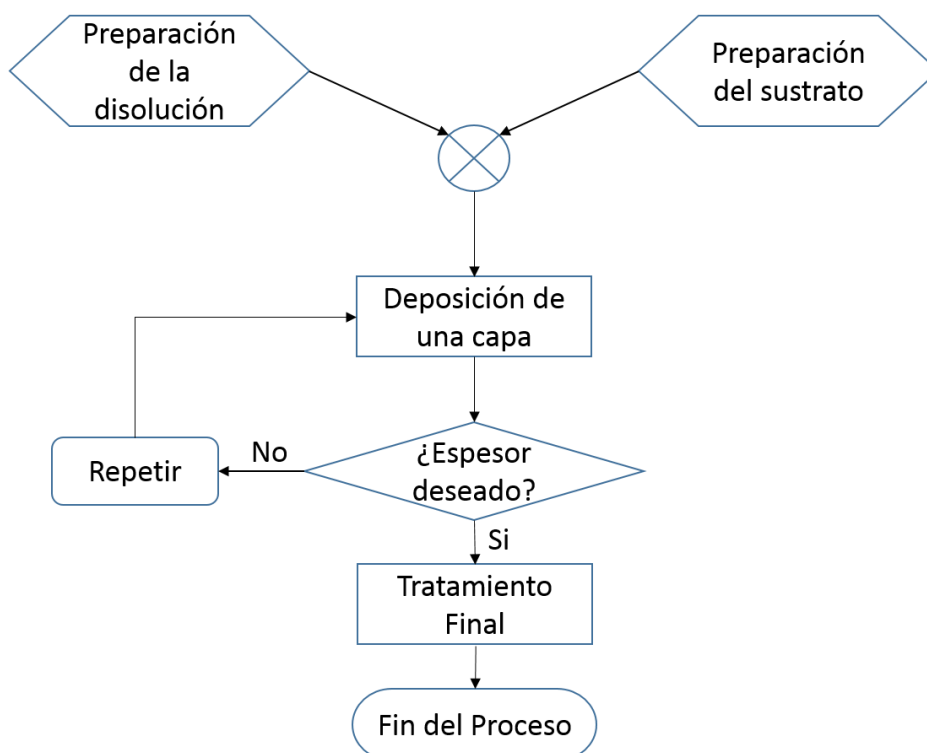


Fig. 2.2. Diagrama de Flujo del proceso de fabricación de recubrimientos mediante dip-coating.

En la Fig. 2.3, se muestran imágenes SEM de diferentes recubrimientos de los diferentes materiales utilizados para la fabricación una vez depositados sobre los núcleos de fibra óptica. Se ha realizado el mismo proceso de fabricación para cada uno de los materiales (ITO, In_2O_3 y SnO_2), depositando 10 capas en todos los casos. El recubrimiento de ITO de la Fig. 2.3a mostró un espesor de 115 nm. El espesor del recubrimiento de la Fig. 2.3b fue de 86 nm en el caso del thin film de In_2O_3 y el recubrimiento de la Fig. 2.3c, fabricado con SnO_2 , mostró un espesor de 65 nm. Es importante tener en cuenta que la relación entre el espesor

y el número de inmersiones muestra una alta linealidad en todos los casos, aunque con valores de espesor por inmersión diferentes para cada material.

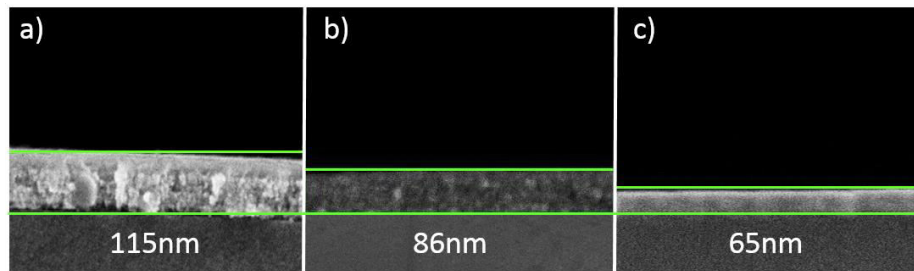


Fig. 2.3. Imágenes SEM de diferentes recubrimientos de a) ITO, b) In_2O_3 y c) SnO_2 en núcleos de fibra óptica después de 10 inmersiones.

Para completar la fabricación de los refractómetros, las fibras ya recubiertas se cortan perpendicularmente para ser fusionadas en ambos extremos a latiguillos de fibra óptica que se conectarán a las fuentes de luz y espectrómetros, completando así el montaje experimental utilizado.

2.4. Publicaciones.

En esta sección se van a presentar varias contribuciones originales sobre la fabricación de refractómetros utilizando *thin films* de óxidos metálicos mediante la técnica de fabricación dip-coating.

Contribución A

Este primer trabajo, se presenta un estudio teórico y experimental comparativo de refractómetros fabricados con *thin films* de ITO y óxido de indio. Estos materiales presentan diferentes propiedades dieléctricas, generando respuestas diferentes a las variaciones de índice de refracción.

Se puede comprobar que los refractómetros fabricados con óxido de indio poseen mayores valores de sensibilidad que los refractómetros de ITO a variaciones de índice de refracción externo.

Contribución B

Esta contribución se centra en el estudio del fenómeno de doble pico o doble resonancia que se puede observar en los refractómetros fabricados con *thin films* de óxido de indio. Estos picos son debido al comportamiento diferente que expresan los modos TE y TM de la polarización de la luz.

Así, para un mismo orden de resonancia, se pueden observar dos picos de atenuación que corresponden a cada una de las polarizaciones de la luz.

Contribución C

Este trabajo presenta la fabricación de refractómetros utilizando esta vez *thin films* de SnO₂. Debido al mayor índice de refracción de este material se obtienen LMRs con sensibilidades superiores a los refractómetros fabricados anteriormente con ITO y óxido de indio.

La mejora obtenida es de valores que duplican la sensibilidad para el mismo rango de estudio, triplicando la respuesta para el rango de índices de refracción entre 1.38 y 1.42.

Contribución A

Journal of Optics **12**, 095503 (2010)

“Generation of lossy mode
resonances by deposition of high-
refractive-index coatings on
uncladded multimode optical
fibers”

I. Del Villar, C. R. Zamarreño, P. Sánchez, M. Hernaez,
C. F. Valdivielso, F. J. Arregui and I. R. Matías

Generation of lossy mode resonances by deposition of high-refractive-index coatings on uncladded multimode optical fibers

I Del Villar¹, C R Zamarreño, P Sanchez, M Hernaez,
C F Valdivielso, F J Arregui and I R Matias

Electrical and Electronic Engineering Department, Public University of Navarra,
31006 Pamplona, Spain

E-mail: ignacio.delvillar@unavarra.es

Received 3 June 2010, accepted for publication 13 August 2010

Published 6 September 2010

Online at stacks.iop.org/JOpt/12/095503

Abstract

A comparative study of lossy mode resonances generated by depositing two different materials is presented. The two materials selected are indium tin oxide (ITO) and indium oxide. The two materials present different dielectric dispersion, which leads to the generation of single-peak lossy mode resonances with the ITO coated optical fibers and dual-peak lossy mode resonances with the In_2O_3 coated optical fibers. The obvious advantage of a dual-peak based measurement in the sensors field is enhanced by a sensitivity increase observed in sensors based on In_2O_3 if compared with those based on ITO. These characteristics are analyzed both theoretically and experimentally.

Keywords: optical fiber sensors, thin films, resonances, ITO, indium oxide

(Some figures in this article are in colour only in the electronic version)

1. Introduction

The fabrication of optical fiber sensors based on deposition of nanocoatings has experienced an exponential growth in recent years [1–5]. Most of the designs are based on two main ideas. The first one is the deposition of a coating on a cleaved optical fiber tip [6, 7]. The second design consists of depositing the coating on the cladding of the optical fiber, which has been successfully proved in long-period fiber gratings [8], tapers [9], hollow core fibers [10], or even combinations of these technologies [11]. But probably the most widely explored design within those based on coating the cladding of the optical fiber, has been the deposition of coatings on uncladded multimode fiber [12]. The surface plasmon resonance (SPR) generated by coupling of evanescent light to a surface plasmon polariton is used as the sensing mechanism. This SPR can be observed in the transmission spectrum when

metallic materials (typically silver and gold [12, 13]) are deposited on the cladding of an optical fiber. Recently it has been possible to obtain similar results with a transparent conductive oxide: indium tin oxide [14].

The conditions that absorbing thin-films must satisfy for supporting a surface plasmon polariton and hence an SPR are described in [15]. Basically, the real part of the thin-film permittivity must be negative and higher in magnitude than both its own imaginary part and the permittivity of the material surrounding the thin-film (i.e. the optical waveguide and the surrounding medium in contact with the thin-film). However, when the real part of the thin-film permittivity is positive and higher in magnitude than both its own imaginary part and the material surrounding the thin-film, a different mode is supported. Some authors consider these modes as long-range guided modes [15], whereas others call them lossy modes (LM) [16, 17]. In this work the latter notation (lossy modes) will be used, and the resonance obtained by coupling to a LM will be a lossy mode resonance (LMR).

¹ Author to whom any correspondence should be addressed.

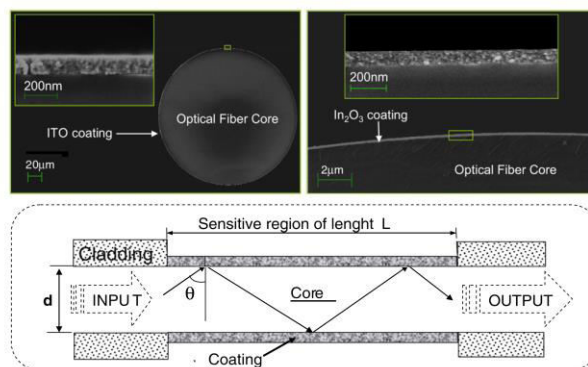


Figure 1. Top left: SEM image of an ITO coated optical fiber core with coating thickness 115 nm. Top right: SEM image of an In_2O_3 coated optical fiber core with coating thickness 84 nm. Bottom: detail of the sensitive region.

Light propagation through semiconductor cladded waveguides has been studied in [18, 19], where for specific thickness values, attenuation maxima of the light propagating through the optical waveguide are obtained [18]. This is due to coupling between a waveguide mode and a particular lossy mode of the semiconductor thin-film, which depends on two conditions: there is a considerable overlap between the mode fields, and the phase-matching condition (i.e. the equality of real parts of propagation constants) is sufficiently satisfied [16]. Since the phenomenon occurs when the lossy mode is near cut-off, it is stated in [18] that there are mode cut-off thickness values that lead to attenuation maxima. The same phenomenon can be observed if the variable is the wavelength and not the thickness. If the thin-film thickness is fixed, a resonance will be visible in the electromagnetic spectrum for those incident wavelength values where there is a mode near cut-off in the overlay. This has been proved theoretically and experimentally in [14], where the transmission spectrum of the light propagated through an indium tin oxide (ITO) coated optical fiber is characterized by one or several LMRs. The central wavelength of the LMR is shifted if the surrounding refractive index is modified. Consequently, it can be used as a refractometer. Moreover, a humidity sensor has been also developed based on the same technology [20].

One of the main differences with SPRs is that LMRs can be observed both for TE and TM polarized light [15]. However, in [14] this idea can be only understood theoretically, because in the experimental setup the light source is a white light source and because light is propagated through a multimode fiber. As a result the light that is propagated through the thin-film coated region is unpolarized, and it is not possible to analyze the polarization. Another important difference with SPR technology is that if the coating thickness is increased several attenuation bands caused by LMRs can be obtained in the transmission spectrum, which does not occur with SPR based devices. Along with the thickness increase, there is a reduction in the sensitivity of the device (wavelength shift per variation of the parameter to detect) [14].

In this work, indium oxide (In_2O_3) has been selected as the material for the multimode optical fiber coating. The results obtained with this material are compared to those obtained with ITO. In_2O_3 presents a higher refractive index than ITO, which shows two main advantages: the sensitivity of the device is increased and the two polarizations of light can be observed in a dual-peak LMR (one peak for each polarization) instead of a single-peak LMR (the two polarizations overlap). The dual-peak permits us to obtain more accurate measurements.

2. Experimental section

2.1. Device fabrication

The device developed in this work consists of a multimode optical fiber FT200EMT, purchased from Thorlabs Inc. (core diameter 200 μm , cladding diameter 225 μm , full acceptance cone 46°). The cladding of this optical fiber is removed in a portion of several centimeters in order to deposit a thin-film, which will support one or more lossy modes. After cladding removal the optical fibers were cleaned as described elsewhere [21]. Two types of devices were fabricated. In the first one a 0.1 M ethanol based solution of indium (III) chloride and tin (IV) chloride pentahydrate with purity 99.999% and 99.9% respectively was used. In and Sn ions were adjusted with a ratio of 90:10. In the second type of device a 0.1 M indium (III) chloride solution in ethanol was used in the dip-coating fabrication process. The build up process consisted of fabrication of a multilayer structure. The deposition of each layer consisted of immersing the fiber in the solution (1 min), followed by a withdrawal at a constant speed rate (4 cm s^{-1}), and a later thermal treatment at 500 °C for 30 min. This process was repeated up to the desired coating thickness. A SEM image of the deposition of both materials (ITO and In_2O_3) on optical fiber is shown in figure 1. All the chemicals used were purchased from Sigma-Aldrich Inc. and all the measurements were performed at room temperature (25 °C).

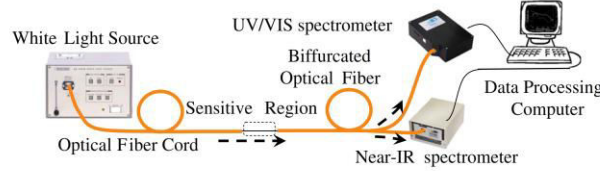


Figure 2. Experimental setup with the light source, the detector and the optical fiber with the coated region.

2.2. Device characterization

The transmission spectra are obtained using the experimental setup shown in figure 2. It consists of a white light source (Ando AQ-4303B) connected to one of the optical fiber pigtails. The other one is connected to the single extreme of a bifurcated optical fiber placed to perform the simultaneous measurement of the transmitted optical power in two spectrometers: the HR4000 and the NIR512 (both from Oceanoptics Inc.). This allows a wide range of wavelengths to be covered, from 500 to 1700 nm. In order to observe the wavelength shift of the LMR absorption peaks, the sensitive fragment is immersed in different glycerol in water solutions: 0%, 10%, 20%, 30% and 40%; which respectively correspond to refractive index values: 1.321, 1.335, 1.35, 1.365 and 1.38 [22, 23]. These values were estimated at 25 °C and 1293 nm. No bending curvature is included to avoid the influence of an additional parameter in the results.

3. Theory

There are several models both for the dispersion curves of ITO and In_2O_3 and for the analysis of the propagation of light through a thin-film coated optical fiber. In this section the models used for the simulations presented in section 4 are described.

3.1. Propagation of light through a thin-film coated optical fiber

For the simulation of the experimental setup of figure 2, a theoretical model was developed based on that reported in other works focused on the SPR phenomenon [12, 24]. The applicability of this method to LMR based sensors was proved successfully in [14] for ITO coated optical fiber. In order to obtain the transmitted optical power it is important to apply first the attenuated total reflection (ATR) method with a Kretschmann configuration [25]. With this method the reflectivity as a function of wavelength and incidence angle is obtained at the coating–fiber core interface $R(\theta, \lambda)$ [24].

Depending on the length of the thin-film coated region and on the incidence angle the number of reflections N at the coating–fiber core interface is obtained:

$$N(\theta) = \frac{L}{d \tan \theta} \quad (1)$$

where L is the length of the thin-film coated region, d is the diameter of the optical fiber core and θ is the angle of incidence.

The final step is to calculate the transmitted power. According to [24], depending on the sensor's application, the propagation of light can be analyzed considering remote sensing or non-remote sensing. Since the dimension of the fiber used in our experiments is short, it will be considered as the non-remote case. The main issue now is to select an adequate equivalent of the light source power distribution $p(\theta)$ in the following expression used to calculate the transmitted power [12, 24]:

$$T(\lambda) = \frac{\int_{\theta_c}^{90^\circ} p(\theta) R^{N(\theta)}(\theta, \lambda) d\theta}{\int_{\theta_c}^{90^\circ} p(\theta)} \quad (2)$$

where θ_c is the critical angle. The broadband light source was modeled with a Gaussian distribution according to [12]. Consequently, $p(\theta)$ used in expression (2) is:

$$p(\theta) \propto \exp\left[-\frac{(\theta - \pi/2)^2}{2W^2}\right] \quad (3)$$

where θ is the angle represented in figure 1 and W indicates the width of the Gaussian function. In the simulations of section 4, W^2 will be 0.075 rad^2 .

It is also important to mention that since the light introduced in the optical fiber is unpolarized, $R^{N(\theta)}(\theta, \lambda)$ can be replaced in expression (2) with the following expression, which considers the reflected light as a combination of the reflected power at TE and TM mode polarization [26]:

$$R^{N(\theta)}(\theta, \lambda) = \frac{R_{\text{TM}}^{N(\theta)}(\theta, \lambda) + R_{\text{TE}}^{N(\theta)}(\theta, \lambda)}{2} \quad (4)$$

3.2. Coating layer model

According to [14] the expression used for ITO modelization is the Drude modelization:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega/\tau} \quad (5)$$

where ε_∞ is the high frequency dielectric constant, τ is the electronic scattering time and ω_p is the plasma frequency. The parameters used for the modelization are: $\varepsilon_\infty = 3.5$, $\tau = 6.58 \times 10^{-15} \text{ s rad}^{-1}$ and $\omega_p = 1.533 \times 10^{15} \text{ rad s}^{-1}$. The dispersion curves of index of refraction and extinction

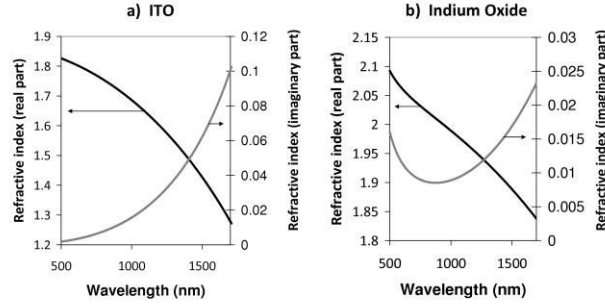


Figure 3. Real part and imaginary part of the refraction index of (a) ITO deposited layer and (b) In_2O_3 deposited layer.

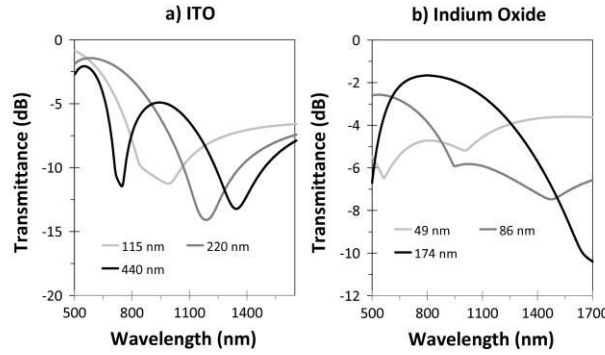


Figure 4. Simulated transmission spectra as a function of thickness for (a) ITO deposited layer and (b) In_2O_3 deposited layer.

coefficient are represented in figure 3(a). However, for the modelization of In_2O_3 a more complex expression with an additional oscillator is needed [27]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} + \frac{s_0\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} \quad (6)$$

where s_0 is the oscillator strength, ω_0 the oscillator resonance frequency, and γ the damping constant. The parameters used for the modelization are: $\varepsilon_\infty = 3.5$, $\tau = 1.014 \times 10^{-14}$ s rad^{-1} , $\omega_p = 1.02 \times 10^{15}$ rad s^{-1} , $s_0 = 0.7$, $\omega_0 = 7.29 \times 10^{15}$ rad s^{-1} and $\gamma = 7.08 \times 10^{14}$ rad s^{-1} . The dispersion curves of index of refraction and extinction coefficient are represented in figure 3(b).

3.3. Silica core layer model

The refractive index of fused silica can be estimated with the well-known Sellmeier equation:

$$n^2(\omega) = 1 + \sum_{j=1}^m \frac{B_j\omega_j^2}{\omega_j^2 - \omega^2} \quad (7)$$

with parameters: $B_1 = 0.691663$, $B_2 = 0.4079426$, $B_3 = 0.8974794$, $\lambda_1 = 0.0684043 \mu\text{m}$, $\lambda_2 = 0.1162414 \mu\text{m}$, and $\lambda_3 = 9.896161 \mu\text{m}$, where $\lambda_j = 2\pi c/\omega_j$ and c is the speed of light in vacuum [28].

4. Results

In this section some theoretical predictions are done with the methods explained previously. The theoretical results are compared with experimental results.

Three different devices with In_2O_3 coating thicknesses of 49 nm, 86 nm and 174 nm respectively were fabricated in order to observe their spectral responses. The simulations of the transmittance spectra of these devices are shown in figure 4(b) and they are compared in figure 4(a) with those obtained with ITO coating thicknesses of 115, 220 and 440 nm. For all cases it is assumed that the sensitive region is surrounded with a refractive index medium of 1.321. The experimental results obtained in figure 5 for both ITO and In_2O_3 show a qualitative agreement with the theoretical results of figure 4.

In figure 6 the evolution of the central wavelength of the LMRs is presented as a function of the thickness for both ITO and In_2O_3 coatings.

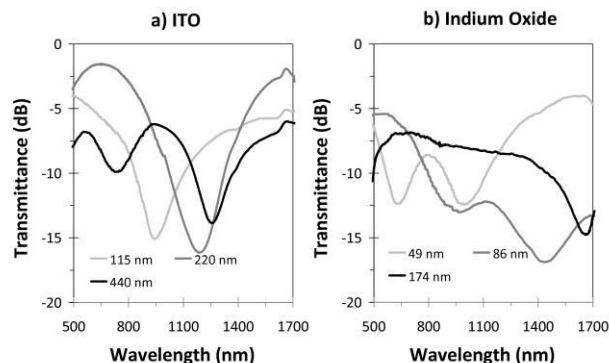


Figure 5. Experimental transmission spectra as a function of thickness for (a) ITO deposited layer and (b) In_2O_3 deposited layer.

Several conclusions can be extracted from the previous results. It was indicated in the introduction that an LMR is obtained when light is coupled to near cut-off lossy modes. This leads to absorption maxima at specific thickness values [18]. Each of these maxima corresponds with a new mode that overcomes the cut-off condition and is finally guided in the coating. This idea can be extrapolated to the wavelength spectrum, where there are also attenuation bands caused by absorption maxima at specific wavelength values. Each of these attenuation bands again corresponds with a mode that overcomes the cut-off condition. Consequently, LMRs occur at specific wavelength values [14, 20]. At high wavelength values there is no mode guided in the coating. As we move to lower wavelength values, a first mode is close to the cut-off condition, and an LMR is generated in the spectrum. This LMR is considered as the first LMR because it is caused by the first lossy mode guided in the coating. As we move to lower wavelength values, a second mode overcomes the cut-off condition and is guided. As a result another LMR is obtained in the spectrum. This LMR is considered as the second LMR because it is caused by the second lossy mode guided in the coating. The same explanation is valid for the subsequent LMRs in the spectrum. To conclude, the first LMR is located at the highest wavelength and the subsequent LMRs are located at lower wavelengths. On the other hand, as the coating thickness increases, more lossy modes are guided in the coating for the same incidence wavelength. As a result, each LMR is shifted to higher wavelengths as the coating thickness is increased (see figure 6).

A second conclusion is that when In_2O_3 instead of ITO coating is used, LMRs are visible in the transmission spectrum for a lower thickness. This is logical in view of the dispersion curves of figure 3. It is well known that the condition for guidance of a mode in a waveguide is satisfied for a narrower thickness if the coating refractive index is higher [29]. That is why an In_2O_3 coating, with a higher real part of the refractive index than that of ITO coating, presents resonances in the transmission spectrum for a lower thickness.

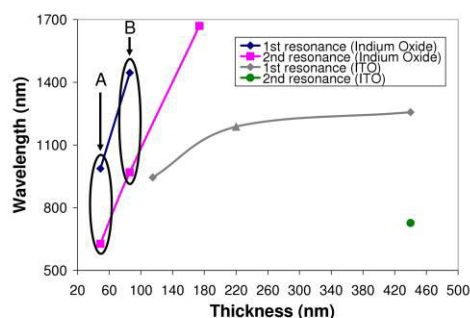


Figure 6. Resonance wavelength of ITO and In_2O_3 based devices as a function of the coating thickness when the sensitive region is immersed in ultrapure water.

Another interesting result is that the evolution of resonances as a function of coating thickness is different depending on the material used. For In_2O_3 coating the wavelength shift is linear as a function of thickness (see figure 6), whereas this is not the case for ITO coating. The explanation can be found in figure 3. The dispersion curves of In_2O_3 indicate that the condition for lossy modes is satisfied in the spectrum between 500 and 1700 nm. However, this is not true for ITO, where the real part of the refractive index is below that of the optical fiber for wavelengths higher than 1450 nm. At the same time, the imaginary part of the refractive index increases, which indicates that the coating could support a surface plasmon. In [14] it is explained that in this case the LMR cannot overcome the limit wavelength (1450 nm), which is actually observed in figure 6.

But the most interesting aspect is the different nature of resonances obtained with In_2O_3 and ITO coatings. It is easy to observe in figure 4 that the LMRs are more separated for an ITO coating than for an In_2O_3 coating. For instance, when a 220 nm ITO coating is deposited, there is an LMR at 1188 nm

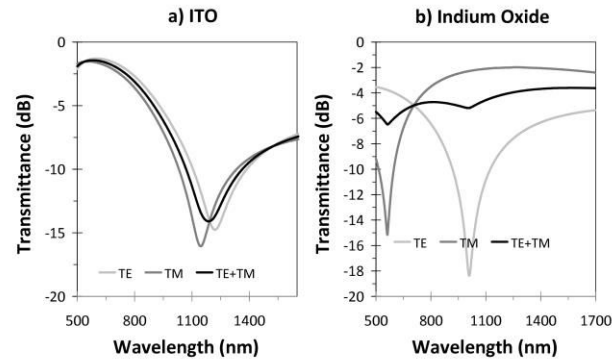


Figure 7. Simulated transmission spectra for three different polarizations: TE, TM and TE + TM. (a) 220 nm ITO deposited layer, (b) 86 nm In_2O_3 deposited layer.

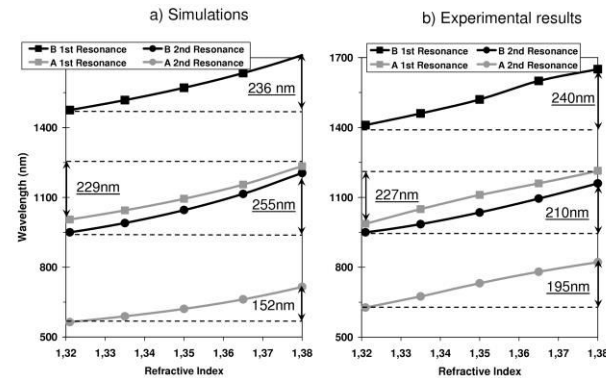


Figure 8. Simulated and experimental results of resonance wavelengths as a function of the surrounding medium refractive index for dual-peak resonances obtained with In_2O_3 coatings (A indicates a 49 nm coating and B indicates an 86 nm coating).

but the second resonance is not yet visible (it is located below 500 nm). However, for an In_2O_3 coating of 49 nm, the first LMR, located at 986 nm, is already accompanied by a second LMR, located at 627 nm. The explanation is that both LMRs visible for a 49 nm In_2O_3 coated device are actually the LMRs associated to two different polarizations (we group them in figure 6 as dual-peak 'A'). The same is true for the 86 nm In_2O_3 coated device. The two resonances observed are the LMRs associated to two different polarizations (we group them in figure 6 as dual-peak 'B'). In the case of ITO coating these resonances are closer to each other and they form just a single LMR. In order to understand this question, in figure 7 we present the transmission spectra of two different devices (220 nm ITO coating and 49 nm In_2O_3 coating) for TE polarization, TM polarization and TE + TM polarization.

Obtaining a dual resonance is advantageous because it permits us to perform dual reference measurements, with the associated improvement in accuracy. In figure 8 simulations

and experimental results are shown on the wavelength shift, as a function of the surrounding medium refractive index, experimented by the dual-peak 'A' obtained with a 49 nm In_2O_3 coated device and the dual-peak 'B' obtained with an 86 nm In_2O_3 coated device. The sensitivity for the first peak in the 49 nm coated device is 3296 nm/RIU, whereas for the second one it is 3847 nm/RIU. For the 86 nm coated device a sensitivity of 3333 nm/RIU is obtained for the first peak whereas 4000 nm/RIU is obtained for the second one. These results indicate that there is not a big difference between the sensitivity of the two peaks, something which was not the case for different LMRs in ITO coated devices [14]. Moreover, the sensitivity remains steady for the two coating thicknesses analyzed. If these results are compared to ITO coated devices where a maximum sensitivity of 1520 nm/RIU was obtained [14], it can be concluded that the sensitivity of these devices has been improved with In_2O_3 coating by a factor greater than two.

5. Conclusions

Lossy mode resonances (LMRs) can be obtained in the transmission spectrum by depositing a coating on a cladding-removed multimode optical fiber. The wavelength shift of these resonances permits us to detect variations in the coating thickness, the coating refractive index or the surrounding medium refractive index.

After depositing indium tin oxide (ITO) and In_2O_3 several conclusions can be extracted. First, for both materials it is clear that an LMR experiences a wavelength shift to the red if the coating thickness is increased. This can be easily explained with optical waveguide theory. Second, the dispersion curves of ITO indicate that at about 1450 nm the condition for LMR generation is no longer satisfied, which reduces the LMR wavelength shift as this limit is approached. This does not occur for In_2O_3 which satisfies the condition for LMR generation in the entire explored spectrum. For In_2O_3 the wavelength shift as a function of the coating thickness is linear. In addition to this, it has been proved that In_2O_3 coatings, with a higher refractive index contrast with the fiber core than ITO coatings, permit us to obtain dual-peak resonances, which is advantageous in terms of accuracy. The explanation for this phenomenon is that the LMR observed for ITO coating is actually a combination of a TE and a TM mode. For In_2O_3 coatings, the effective indices of both lossy modes are more separated from each other and as a result there are two peaks belonging to each of the observed polarizations.

Finally, we have also explored the influence of surrounding medium refractive index variations, and proved that higher refractive index coatings permit to obtain an improved sensitivity. As an example, the sensitivity obtained with ITO coated devices is improved by a factor of more than 2 over In_2O_3 coated devices.

In view of the interesting results obtained by the devices analyzed in this work, they may constitute a good platform for the analysis of other parameters such as the effect of bending the optical fiber or changing the coating refractive index.

Acknowledgments

This work was supported in part by the Spanish Ministry of Education and Science- CICYT-FEDER TEC2009-09210 and TEC2007-67987-C02-02/MIC Research Grants.

References

- [1] Wolfbeis O S 2002 *Anal. Chem.* **74** 2663–78
- [2] James S W and Tatam R P 2003 *Meas. Sci. Technol.* **14** R49–61
- [3] Lee B, Roh S and Park J 2009 *Opt. Fiber Technol.* **15** 209–21
- [4] Del Villar I, Matias I R and Arregui F J 2008 *Curr. Anal. Chem.* **4** 341–55
- [5] Arregui F J 2007 *Sensors Based on Nanostructured Materials* (Berlin: Springer)
- [6] Arregui F J, Liu Y, Matias I R and Claus R O 1999 *Sensors Actuators B* **59** 54–9
- [7] Penza M, Cassano G, Aversa P, Cusano A, Cutolo A, Giordano M and Nicolais L 2005 *Nanotechnology* **16** 2536
- [8] Rees N D, James S W, Tatam R P and Ashwell G J 2002 *Opt. Lett.* **27** 686–8
- [9] Corres J M, Bravo J, Matias I R and Arregui F J 2006 *IEEE Photon. Technol. Lett.* **18** 935–7
- [10] Bravo J, Matias I R, Del Villar I, Corres J M and Arregui F J 2006 *J. Lightwave Technol.* **24** 2100–07
- [11] Pilla P, Foglia Manzillo P, Giordano M, Korwin-Pawlowski M L, Bock W J and Cusano A 2008 *Opt. Express* **16** 9765–80
- [12] Jorgenson R C and Yee S S 1993 *Sensors Actuators B* **12** 213–20
- [13] Yu X, Zhang Y, Pan S, Shum P, Yan M, Leviatan Y and Li C 2010 *J. Opt.* **12** 015005
- [14] Del Villar I, Zamarreño C R, Hernaez M, Matias I R and Arregui F J 2010 *J. Lightwave Technol.* **28** 111–7
- [15] Yang F and Sambles J R 1997 *J. Mod. Opt.* **44** 1155–63
- [16] Marciniak M, Grzegorzewski J and Szustakowski M 1993 *IEE Proc. J.* **140** 247–51
- [17] Razansky D, Einziger P D and Adam D R 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 018101
- [18] Batchman T E and McWright G M 1982 *IEEE J. Quantum Electron.* **18** 782–8
- [19] Carson R F and Batchman T E 1990 *Appl. Opt.* **29** 2769–80
- [20] Zamarreño C R, Hernaez M, Del Villar I, Matias I R and Arregui F J 2010 *Sensors Actuators B* **146** 414–7
- [21] Ota R, Seki S, Ogawa M, Nishide T, Shida A, Ide M and Sawada Y 2002 *Thin Solid Films* **411** 42–5
- [22] Cooper P R 1983 *Appl. Opt.* **22** 3070–2
- [23] Masahiko D and Masumura A 2007 *Appl. Opt.* **46** 3811–20
- [24] Sharma A K and Gupta B D 2005 *Opt. Commun.* **245** 159–69
- [25] Homola J 2006 *Surface Plasmon Resonance Based Sensors* (Berlin: Springer)
- [26] Xu Y, Jones N B, Fothergill J C and Hanning C D 2000 *J. Mod. Opt.* **47** 1099–110
- [27] Laux S, Kaiser N, Zöller A, Götzelmann R, Lauth H and Bernitzki H 1998 *Thin Solid Films* **335** 1–5
- [28] Agrawal G P 2001 *Nonlinear Fiber Optics* 3rd edn (New York: Academic) p 8
- [29] Del Villar I, Matias I R, Arregui F J and Lalanne P 2005 *Opt. Express* **13** 56–69

Contribución B

IEEE Photonics Technology Letters, 22, pp.
1778-1780, (2010)

“Dual-peak resonance-based
optical fiber refractometers”

C. R. Zamarreño, P. Sánchez, M. Hernaez, I. D. Villar,
C. Fernandez-Valdivielso, I. R. Matías and F. J. Arregui

Este artículo ha sido eliminado por restricciones de derechos de autor

Contribución C

*Proceedings of SPIE - The International
Society for Optical Engineering, 8421, art. no.
84216B, (2012)*

“SnO₂ based optical fiber
refractometers”

Sánchez, P., Zamarreño, .C.R., Hernaez, M., Del Villar,
I., Matias, I.R., Arregui, F.J.

Este artículo ha sido eliminado por restricciones de derechos de autor

Capítulo 3.

Refractómetros basados en LMRs mediante la técnica de Sputtering

La técnica de deposición denominada pulverización catódica o sputtering se presenta en este capítulo en sustitución de la técnica Dip-coating. Esta técnica permite la realización de recubrimientos en unas condiciones más controladas, pues el proceso de fabricación se puede automatizar y obtener mejor reproducibilidad en los espesores de los recubrimientos. Al igual que en el caso anterior, estos materiales se fijarán a la fibra óptica realizando una ligera modificación en el proceso de fabricación. Dos contribuciones completan este capítulo. (i) Caracterización de refractómetro de In_2O_3 . (ii) Caracterización de refractómetro utilizando películas de SnO_2

3.1. Introducción.

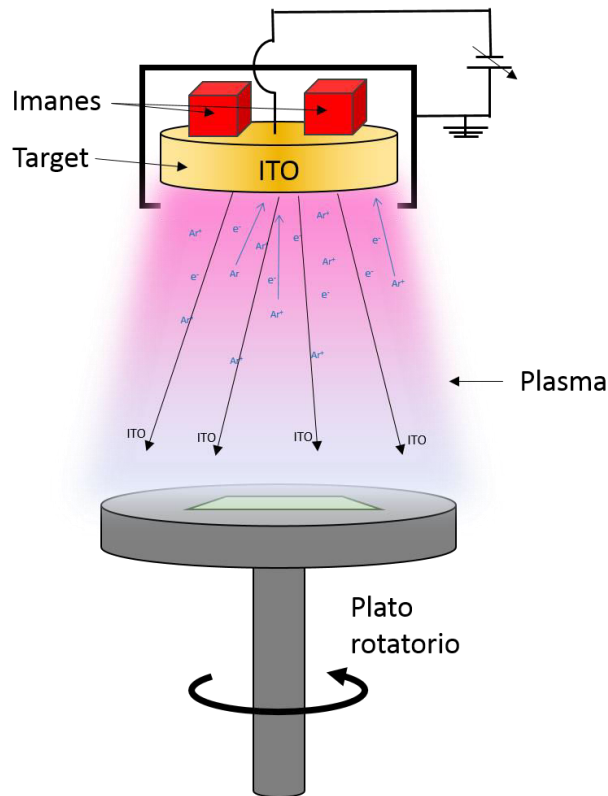
A pesar de las innegables ventajas de la técnica sol-gel, ésta presenta una falta de control preciso de espesor de la película a escala nanométrica, lo que para algunas aplicaciones se considera crítico. Esta dificultad radica fundamentalmente en que a la calidad de la película le afecta la temperatura y la humedad [13].

Por lo general las técnicas de fabricación basadas en vacío mejoran sustancialmente el grado de organización de la estructura interna del material depositado. Estas técnicas se basan principalmente en la evaporación de un compuesto y su posterior condensación sobre el sustrato a recubrir (Sigmund 1969). A pesar de que las condiciones necesarias para ellas son muy exigentes, principalmente alto vacío, la calidad de los recubrimientos generados provoca que sean las técnicas elegidas en procesos de fabricaciones industriales. Entre sus campos de aplicación destacan la industria microelectrónica (Cho et al. 2006), del automóvil y la fabricación de vidrio (Pulker 1984), así como otras más específicas, como la fabricación de sensores o sistemas ópticos.

La pulverización catódica o *Sputtering* es un fenómeno en el que los átomos de un material sólido (conocido como *Target*) se desprenden debido a un bombardeo de partículas provocado por la aplicación de un gran campo eléctrico. Se utiliza comúnmente para realizar deposición de películas delgadas, *etching* físico o técnicas de análisis (Behrisch 1981). Hay varias maneras de poder depositar sustratos mediante la técnica de sputtering. El sputtering por radiofrecuencia es una de ellas (M. Kaur et al. 2014), aunque una de las más utilizadas por su facilidad en el manejo y desde punto de vista económico es el DC-sputtering, que se basa en la aplicación de alta tensión entre dos electrodos, utilizando un gas inerte para llevar a cabo la deposición (Donley et al. 2002).

En comparación con otras técnicas, las tasas de deposición de las técnicas de Sputtering se hayan entre los más rápidos, llegando a alcanzar varios $\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{hr})$ (Itoh 1989).

El esquema básico de los elementos de un sputtering puede observarse en la Fig.3.1.



Fig, 3.1. Representación esquemática del proceso de deposición por Sputtering

Como inconvenientes que nos podemos encontrar en esta técnica hay que tener en cuenta que:

- **Se lleva a cabo en vacío.** La utilización de una campana en alto vacío provoca que se aumente el coste de fabricación asociado a esta técnica de deposición.
- **Necesita unos equipos tecnológicamente complejos:** Debido a la necesidad de mantener constantes tanto los parámetros de presión o el potencial entre los electrodos, los equipos resultan complejos y caros en comparación con otras técnicas.
- **Necesita de altas energías.** Para la realización del proceso es necesario la utilización de una diferencia de potencial alta entre el *target* y la cubierta. Por este motivo es necesario tener cuidado en la colocación de

sustratos conductores por la posibilidad de generar arcos eléctricos que puedan modificar el proceso o dañar el equipo y las muestras.

3.2. Proceso de fabricación.

Por lo general, esta técnica de deposición requiere que los sustratos a recubrir se encuentren en el interior de una campana en la que se en presiones negativas. Este factor impide que se pueda realizar una monitorización del crecimiento del recubrimiento sobre la fibra óptica, por lo que su estimación se realiza a través del tiempo de deposición o mediante un sensor FTM (*Film Thickness Monitor*) dentro de la cámara de Sputtering.

Los parámetros de control más importantes durante el proceso de fabricación son los siguientes:

- Presión de vacío
- Corriente aplicada
- Tiempo de deposición
- Distancia al target.

Presión de vacío: Como se ha mencionado anteriormente, esta técnica necesita unas condiciones de vacío. El control de la presión negativa dentro de la cámara influye en el número de iones de Argón dentro de la misma y que son susceptibles de impactar contra el target para desprender material. A un mayor grado de vacío se consiguen películas de material más homogéneas, reduciendo la tasa de crecimiento del recubrimiento. La tasa de espesor y la homogeneidad tienen una relación de compromiso (Sigmund 1969).

Corriente aplicada: Este parámetro está relacionado con la corriente máxima que se fuerza a que circule entre el ánodo y el cátodo del sistema. La variación del valor provoca una variación en la velocidad de la deposición, siendo esta relación lineal (Sigmund 1969).

Tiempo de deposición: Es el parámetro principal que se suele emplear para obtener el espesor deseado de los recubrimientos, pues normalmente se determinan los demás parámetros como fijos para conservar las propiedades del material y solo variar su espesor. En los procesos normales de sputtering el FTM

es el encargado de determinar el tiempo de deposición, pues es el encargado de parar el proceso cuando se alcanza el espesor deseado.

Distancia al Target: Este parámetro resulta crítico a la hora de realizar recubrimientos con esta técnica. La peculiaridad de esta técnica da como resultado un área de deposición en la que los valores de los espesores obtenidos decrecen de forma exponencial desde el punto máximo. Este factor, si no se tiene en cuenta, puede provocar recubrimientos muy diferentes en espesor entre las diferentes partes del sustrato.

La Fig.3.2 presenta un diagrama del proceso de DC-sputtering sobre un sustrato (Donley et al. 2002). Antes de comenzar, es necesario preparar el sustrato. Por ello se realiza una limpieza con el fin de eliminar las impurezas y suciedad de su superficie. A continuación, se introduce en una cámara, que cuando comienza la deposición, el equipo de sputtering genera vacío en el interior de la cámara. Seguidamente se genera una atmosfera inerte con un gas noble, típicamente argón, y se ajusta la presión deseada para el proceso. El objetivo de trabajar en una atmósfera inerte en la cámara de vacío asegura que el sustrato no este contaminado por agentes externos durante el proceso de fabricación. Por otra parte, se elige el argón porque a pesar de ser un gas noble, es fácil para ionizar con alta tensión.

Después de la estabilización de las condiciones de presión y tensión en la cámara, comienza el proceso de deposición. Debido a la alta tensión alcanzada entre el target y la cubierta, se genera una corriente de electrones, el cual ioniza el argón. Este campo eléctrico atrae al argón ionizado hacia el cátodo, y produce un bombardeo de estos iones sobre el target, desprendiendo material de la superficie del mismo. El material liberado sigue el campo eléctrico creado y se deposita sobre el sustrato.

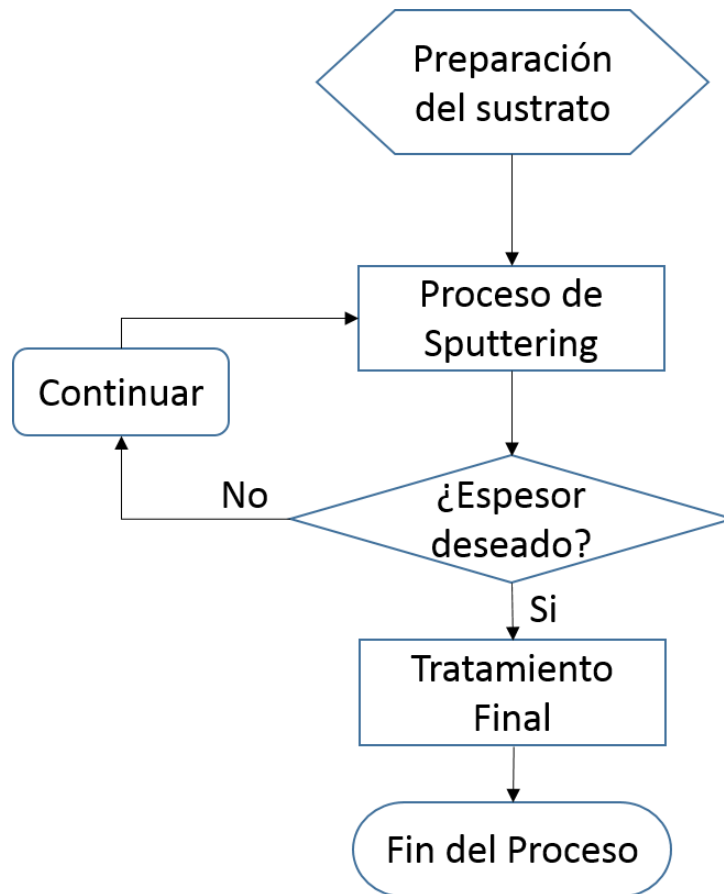


Fig. 3.2. Diagrama de Flujo del proceso de fabricación de recubrimientos mediante sputtering

Por otra parte, durante este proceso algunos de los átomos de argón ionizado pueden recuperar los electrones perdidos y convertirse en estables. Cuando esto sucede, se produce una recombinación y se libera un fotón. Es por ello que se puede observar en el interior de la cámara un plasma de color durante el proceso de deposición.

Finalmente y con el objetivo de mejorar las características mecánicas de la película de material depositada, se puede realizar un curado final a 300° en atmosfera de nitrógeno (I. Del Villar et al. 2015).

3.3. Deposición de películas de óxidos metálicos sobre fibra óptica.

La técnica de deposición de *thin films* mediante la técnica de sputtering está pensada para la realización de recubrimientos sobre sustratos planos. Como el sustrato que se desea recubrir es una fibra óptica sin el *cladding*, el proceso se ha tenido que modificar para obtener recubrimientos de un espesor homogéneo a lo largo de la superficie cilíndrica de la fibra.

Para ello se ha diseñado un sistema en el que se colocan las fibras a recubrir y este se encarga de rotarlas automáticamente durante el tiempo que dura el proceso de fabricación. Este sistema debe ser lo suficientemente pequeño para poder ubicarse dentro de la cámara de vacío, para que con la rotación se consigue que toda la superficie de la fibra esté expuesta el durante el mismo tiempo.

Para poder acoplar las fibras al sistema y recubrirlas mediante la técnica de sputtering, estas fibras se preparan de manera análoga al proceso descrito en el capítulo anterior. El único paso que varía respecto al proceso anterior es que una vez limpias las fibras se les realizan un periodo de “cargado” con acetona o KOH justo antes de realizar la fabricación.

Para completar la fabricación de los refractómetros, las fibras ya recubiertas se cortan perpendicularmente para ser fusionadas en ambos extremos a latiguillos de fibra óptica que se conectarán a las fuentes de luz y espectrómetros, completando así el montaje experimental utilizado.

En la Fig. 3.3, se muestran imágenes SEM de diferentes recubrimientos de utilizados para la fabricación depositados sobre los núcleos de fibra óptica. Se ha realizado el mismo proceso de fabricación para cada el material de In_2O_3 variando el tiempo de fabricación manteniendo constantes las demás variables. El recubrimiento de la Fig.3.3(a) mostró un espesor de 70 nm para un tiempo de 30 segundos. El espesor del recubrimiento de la Fig.3.3(b) fue de 300 nm en el caso de mantener la fibra durante 3 minutos, y el recubrimiento de la Fig.3.3(c), fabricado con 4 minutos, mostró un espesor de 690 nm. Esta técnica muestra que la relación entre el espesor y el tiempo de deposición posee gran linealidad.

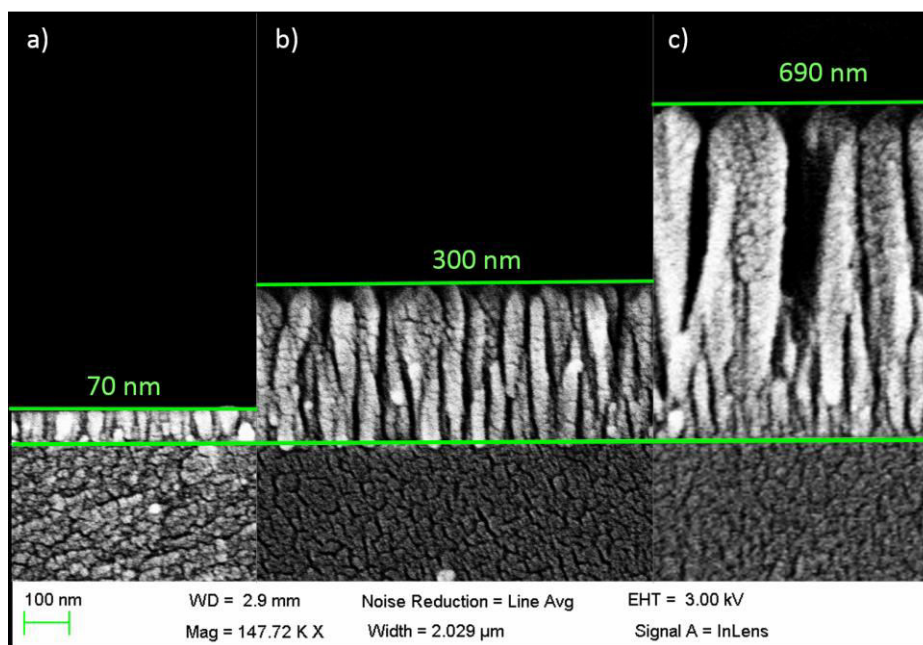


Fig. 3.3. Imágenes SEM de recubrimientos de In_2O_3 en núcleos de fibra óptica para tiempos de deposición de (a) 30 segundos, (b) 3 minutos y (c) 4 minutos.

3.4. Publicaciones.

En esta sección se van a presentar dos contribuciones originales sobre la fabricación de refractómetros utilizando *thin films* de óxidos metálicos mediante la técnica de fabricación sputtering.

Contribución D

En este trabajo, se presenta un estudio experimental de refractómetros fabricados con *thin films* de óxido de indio mediante sputtering. Se realiza una caracterización completa de las resonancias generadas en el material hasta el 7º LMR.

Finalmente se realiza una comparación de la evolución de las resonancias relacionándolas con su posición en la región espectral de estudio.

Contribución E

En este caso se realiza el estudio de la generación de LMRs utilizando *thin films* de SnO_2 sobre el núcleo de la fibra óptica mediante Sputtering. Se observan las siete primeras resonancias generadas para el rango del espectro óptico de entre 450 y 1600 nm.

Se comprueba como variando el espesor del *thin film* se puede ajustar la longitud de onda central del LMR.

Contribución D

*Proceedings of SPIE - The International
Society for Optical Engineering, 9517, art. no.
95171V (2015)*

“High-sensitive lossy mode
resonance-based optical fiber
refractometers by means of
sputtered indium oxide thin-films”

Sánchez, P., Zamarreño, .C.R., Hernaez, M., Del Villar,
I., Matias, I.R., Arregui, F.J

Este artículo ha sido eliminado por restricciones de derechos de autor

Contribución E

Sensors and Actuators B, 202, pp. 154-159,
(2015)

“Optical fiber refractometers based
on Lossy Mode Resonances by
means of SnO₂ sputtered coatings”

P. Sánchez, C. R. Zamarreño, M. Hernáez, I. Del Villar,
C. Fernández-Valdivielso, I. R. Matías, F. J. Arregui



Optical fiber refractometers based on Lossy Mode Resonances by means of SnO₂ sputtered coatings



Pedro Sanchez*, Carlos R. Zamarreño, Miguel Hernaez, Ignacio R. Matias, Francisco J. Arregui

Electric and Electronic Engineering, University Public of Navarra, C/Cataluña sn, Ed. Los tejos Dep. IEE, Pamplona, Navarra 31006, Spain

ARTICLE INFO

Article history:
Received 25 March 2014
Accepted 14 May 2014
Available online 23 May 2014

Keywords:
Tin-dioxide
Lossy mode resonance
LMR
Optical fiber sensor
Refractometer
Resonance

ABSTRACT

The fabrication of optical fiber refractometers by means of the deposition of a thin tin-dioxide coating onto an optical fiber core is presented. Tin-dioxide permits the guided light in the fiber to be coupled from its core to its coating, creating lossy mode resonances in the infrared and visible regions. These resonances vary as a function of the external medium's refractive index, enabling the fabrication of robust and highly reproducible wavelength-based optical fiber refractometers. Moreover, the first seven lossy modes create seven differentiated resonances which have been studied in the range between 450 and 1650 nm of the optical spectrum. The central wavelength of the resonances can be adjusted by varying the thickness of the tin-dioxide coating.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Optical fiber sensors can offer many advantages over other sensing technologies. These include their small size, lightweight nature, low cost, the potential for multiplexing multiple sensors on a single fiber network and their remote sensing capability. These sensors are suitable for use in flammable locations due to its immunity to electromagnetic interference [1–4].

Different optical fiber sensing applications have been developed in fields like biomedical, chemical and environmental monitoring. One of the most interesting groups of optical fiber sensors are those based on spectral response because their response is highly immune to fluctuations of the optical source power. This kind of optical fiber sensors are represented mostly by the groups based on long-period gratings [5], fiber Bragg gratings [6], interferometers [7] or resonances [8].

More specifically, when the core of the optical fiber is coated with a thin overlay, different types of resonances can be distinguished attending to the values of the dielectric constant of these thin films [9]. The well-known Surface Plasmon Resonance (SPRs) occur when the real part of the thin-film permittivity is negative and higher in magnitude than both its own imaginary part and the

permittivity of the material surrounding the thin film. Thus, SPRs are generated by TM polarized light [10] and can be obtained with materials that present a refractive index (RI) with a high imaginary part (typically metals [10–13]). A different and less studied type of resonance occurs when the real part of the thin-film permittivity is positive and higher in magnitude than its own imaginary part and also higher than real part of the permittivity of both the optical waveguide and the external medium surrounding the thin film [14,15]. These phenomena are known as lossy mode resonances (LMRs) or guided mode resonances [9,12].

The use of optical fiber devices based on LMRs makes possible the generation of multiple resonance peaks. This feature can be achieved by just selecting an appropriate value of the coating thickness and with no necessity of modifying the optical fiber geometry [14]. Thus, an adequate selection of the thin-film to be deposited onto the optical fiber core will enable the fabrication of resonance-based optical fiber refractometers with defined characteristics.

Several works have been previously developed by this group in the field of LMRs. In these works, different metal oxides have been used as LMR supporting coatings for the fabrication of optical fiber refractometers. As an example, the behavior of ITO as LMR supporting coating was reported in [16]. Afterwards, In₂O₃ was used as an alternative to generate this kind of resonances, showing a better sensitivity than ITO coatings due to its higher refractive index [17].

In this work, the study of SnO₂ completes the serial of related-to-ITO metal oxides used as LMR-supporting coatings in optical fiber refractometers. SnO₂ has been selected due to its optical conditions,

* Corresponding author. Tel.: +34 948166065.
E-mail addresses: pedro.sanchez@unavarra.es,
p.sanchez.zabal@hotmail.com (P. Sanchez).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2014.05.065>
0925-4005/© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

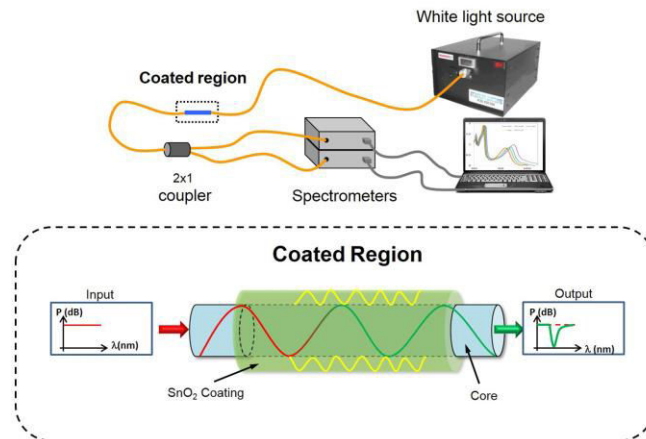


Fig. 1. Optical fiber transmission setup and detail of the coated region.

similar to ITO and In_2O_3 , but showing a higher refractive index. As it was explained in [18], the refractive index of the supporting material has a crucial influence in the sensitivity of the LMR to variations of the surrounding medium refractive index (SMRI).

2. Experimental

2.1. Fabrication of the LMR-supporting coating

All the refractometric devices developed in this work are based on a multimode optical fiber FT200EMT, purchased from Thorlabs Inc. (200/225 μm , core/cladding diameter, full acceptance cone 46°). Firstly, the cladding of this optical fiber is removed in a portion around 10 cm in order to deposit a thin film. Then, this optical fiber core was used as the substrate in a DC-Sputter deposition process (K675XD Sputter Coater from Quantum Technologies) with a partial pressure of argon of 8×10^2 mbar and intensity of 90 mA. The SnO_2 target 99.99% of purity was purchased from ZhongNuo Advanced Material Technology Co.

Since the sputtering technique is mainly intended to be used with planar substrates, it was necessary to implement a new mechanism in order to rotate the optical fiber during the deposition process. This mechanism should be small enough to be introduced into the sputtering chamber and capable to hold the fiber and rotate it at a constant speed.

The rotation device was based on a speed controlled DC motor and incorporates a system to hold the fiber in parallel to the deposition plane.

2.2. Characterization setup

All the measurements were performed at constant temperature (25°C) and humidity (30% RH) unless otherwise stated.

A 4-cm-long coated optical fiber was cleaved perpendicularly (LCD-200 Vytran Inc.) and spliced (FITELE S176, Furukawa Co. Ltd.) to optical fiber cords. The transmission spectra were obtained using the experimental setup shown in Fig. 1 that consisted of a halogen white light (Spectral Products ASBN-W-075B) as the excitation source connected at one end of the fiber while the other end was connected to the single extreme of a bifurcated optical fiber in order to perform simultaneous measurements with two spectrometers in

the visible and near-infrared spectral regions (HR4000 and NIR512, both from Oceanoptics Inc.). The wavelength range studied goes from 400 to 1700 nm.

This setup was used to characterize the device when it is subjected to changes in the SMRI. In order to observe the wavelength shift of the LMR absorption peaks, the sensitive fragment is immersed in glycerol–water solutions with different glycerol concentration: 0%, 20%, 40%, 60%, 80%, and 100%; which correspond to refractive index values 1.333, 1.362, 1.392, 1.420 and 1.473 respectively. These values were estimated at 25°C and 1293 nm [19,20].

3. Results and discussion

3.1. Characterization of the SnO_2 coatings

Three different devices were fabricated. The thickness of the SnO_2 coating was varied by increasing the time of the sputtering process: 30 s., 3 min and 4 min respectively. Henceforward these devices are referred as device A, B and C.

SEM images of the three different deposited coatings are shown in Fig. 2. In the three cases a continuous and homogeneously distributed coating around the fibers can be appreciated. The

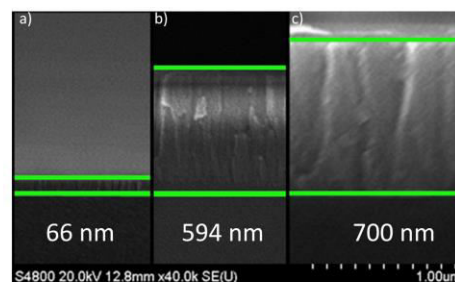
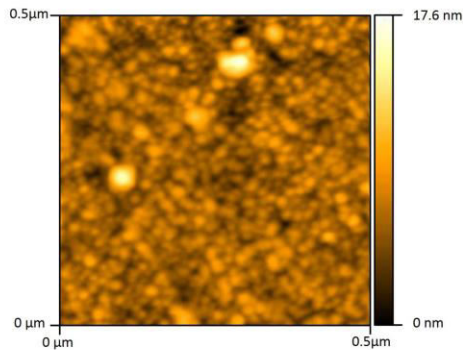


Fig. 2. SEM images of SnO_2 coatings deposited onto the optical fiber core with (a) 66 nm, (b) 597 nm and (c) 700 nm.

156

P. Sanchez et al. / Sensors and Actuators B 202 (2014) 154–159

Fig. 3. AFM image of SnO₂ coatings deposited onto a Si wafer.

fabricated devices show thickness of 55, 594 and 700 nm for devices A, B and C respectively.

Additionally, a morphological study of the coating was performed using an atomic force microscope (AFM) (Innova from VeecoTM). In this case the substrate (optical fiber) was replaced by a Si wafer slice placed at the same position of the fibers in the DC-sputtering chamber but without the rotating device. The AFM image obtained is presented in Fig. 3 and shows a homogenous coating with an average RMS roughness of 1.5 nm.

3.2. LMR generated by SnO₂ coatings

As other materials studied before [16,17], SnO₂ coatings can generate LMRs. The study of the three devices fabricated in this work reveals that different absorption peaks related to this resonance sequentially appear from the UV-region and shift to the infrared region when the coating thickness increases. Figs. 4–6 show the absorption peaks produced by devices A, B and C in the spectral region from 450 to 1650 nm when they are surrounded by air.

Device A, with a coating thickness of 66 nm, shows a 1st LMR at 790 nm, as it can be seen in Fig. 4. Moreover, a 2nd LMR centered at 516 nm can be clearly distinguished.

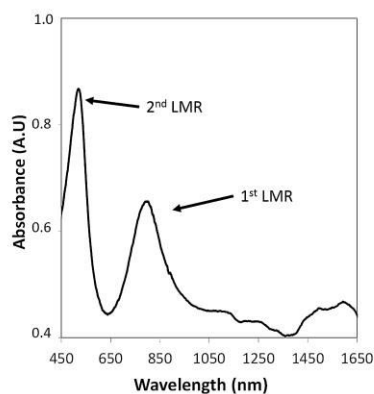


Fig. 4. Transmission spectra of device A.

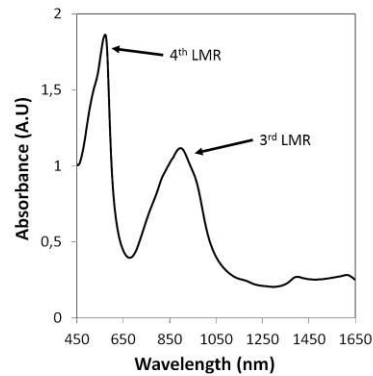


Fig. 5. Transmission spectra of device B.

In Fig. 5, the resonances produced by device B (coating thickness of 594 nm) are shown. It is important to note that the absorption peaks that were present in Fig. 4 are not visible now. This is because, as a result of the increase of the coating thickness, they have been shifted to the red and, at this point, fall outside the spectrometer measurement range. However, two new LMR peaks are now centered at 890 and 570 nm.

The resonances generated by the 700 nm-coating of device C are shown in Fig. 6. As it has been explained in previous works [21], the higher is the order of the LMR the lower is the spectral distance between the absorption peaks related to this LMR and the previous one. In other words, when the coating is thicker, the different LMRs produced in this coating are closer. In this case, four different absorption peaks centered at 1308, 764, 568 and 471 nm are shown.

3.3. Characterization of the devices as refractometers

When the refractive index of the medium that surrounds the LMR supporting devices increases, the different absorption peaks

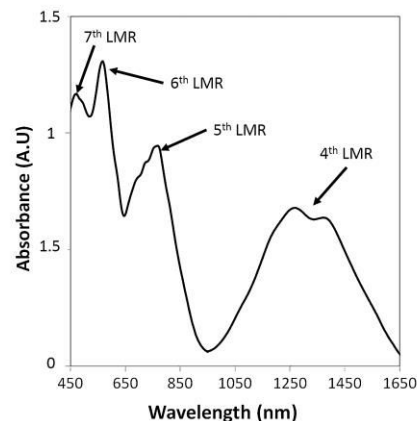


Fig. 6. Transmission spectra of device C.

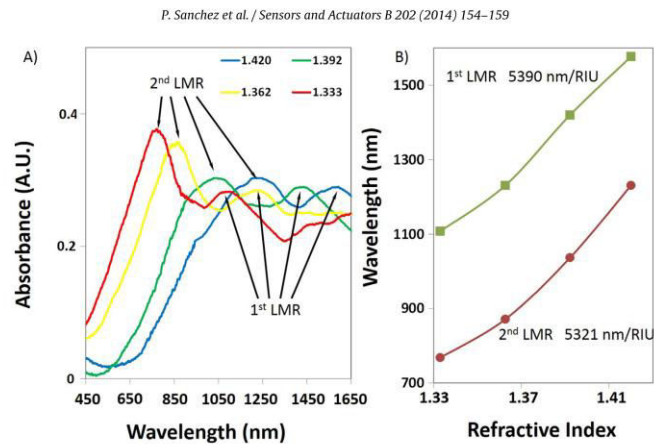


Fig. 7. (a) 1st and 2nd LMRs wavelength response as a function of the SMRI and (b) variation of the central wavelength of each LMR.

related to LMR shift to the red [16]. A more detailed explanation about this phenomenon can be found in [22].

In order to characterize the response of the devices presented in the previous section when they are used as refractometers, their coated region was immersed in different refractive index solutions and the generated transmission spectra were captured. These spectra, represented in Figs. 7–9, confirm that LMRs generated by SnO_2 coatings are highly sensitive to surrounding medium refractive index (SMRI) variations.

The response of device A to SMRI variations is shown in Fig. 7a. Here, it can be appreciated that both the 1st and the 2nd LMRs that had been presented in Fig. 4 shift to the red when they are sequentially introduced in solutions with increasing refractive index value. The evolution of the LMRs central wavelength when the SMRI is increased has been represented in Fig. 7b. In particular, the 1st LMR experiments a shift of 469 nm (from 1108 nm when the SMRI is 1.333–1577 nm when the SMRI is 1.420). These values correspond to sensitivities of 5390 and 5321 nm/RIU for the 1st and 2nd resonances, respectively.

Fig. 8a shows the spectral response of device B as a function of the SMRI. In this plot it can be observed, the shift of the 3rd and 4th LMRs, which were previously presented in Fig. 5. The wavelength shift of the 3rd and 4th LMRs central wavelength can be appreciated in Fig. 8b. In this case, the 3rd and 4th LMRs experiment a shift of 243 and 59 nm, which implies a sensitivity of 1735 and 421 nm/RIU respectively.

In a similar way, results obtained from device C are shown in Fig. 9a. In this figure, the 4th LMR shows a 155 nm shift with a sensitivity of 1359 nm/RIU. 5th, 6th and 7th LMR shift 111, 38 and 26 nm respectively. These values correspond to sensitivities of 792, 271 and 185 nm/RIU for the 5th, 6th and 7th resonances, respectively.

To summarize, in Table 1 it is presented a compilation of the devices A, B and C and the main features of their resonances. As a general conclusion of these results, the sensitivity decreases when the order of the LMR increases. However, the sensitivity of a LMR to changes in the SMRI is greater if this LMR is located at a higher wavelength (thicker coatings). As an example, LMR4 shows a sensitivity of 421 nm/RIU when it is located in the range of 624–683 nm

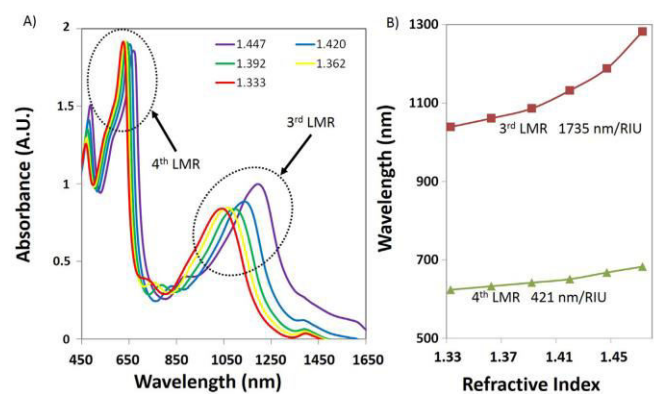


Fig. 8. (a) 3rd and 4th LMRs wavelength response as a function of the SMRI and (b) variation of the central wavelength of each LMR.

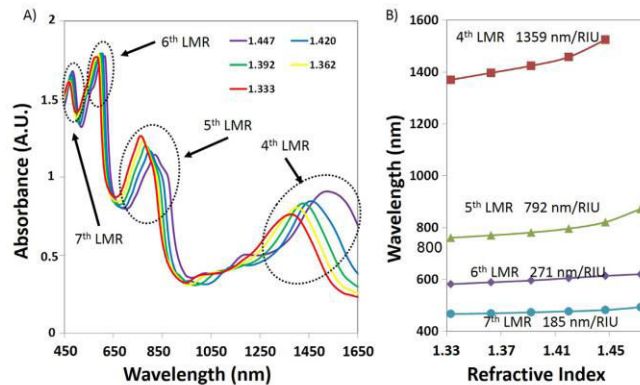


Fig. 9. (a) 4th to 7th LMRs wavelength response as a function of the SMRI and (b) variation of the central wavelength of each LMR.

Table 1
Characteristics of devices A, B and C.

Device	No. of LMR	Spectrum range (nm)	Sensitivity (nm/RIU)	R.I. range
A	1st	1100–1600	5390	1.333–1.42
A	2nd	760–1230	5321	1.333–1.42
B	3rd	1039–1282	1735	1.333–1.473
B	4th	624–683	421	1.333–1.473
C	4th	1370–1525	1359	1.333–1.447
C	5th	761–872	792	1.333–1.473
C	6th	582–620	271	1.333–1.473
C	7th	467–493	185	1.333–1.473

(device B) and the sensitivity of the same LMR reaches the value of 1359 nm/RIU when it is in the range of 1370–1525 nm (device C). These results are consistent with those obtained in previous works [19]. It is also important to underline that the higher the value of the SMRI, the higher the sensitivity of the devices as it can be observed in the exponential increase of the sensitivity curves in Figs. Fig. 77b, Fig. 88b and Fig. 99b. In addition, the absence of extra attenuation enables the operation of the refractometers in the range of SMRI near 1.47.

It can be concluded that LMRs generated by SnO_2 coatings present a sensitivity enhancement compared with other materials studied in the literature. The sensitivity improves by a factor of 3.54 compared with that of an ITO device in [22], 1.32 compared with that of a In_2O_3 device in [18], 1.87 compared with that of a TiO_2 device in [15] and 1.73 compared with that of Au SPR device in [23].

4. Conclusions

LMR-based optical fiber refractometers have been fabricated by means of the deposition of thin SnO_2 sputtered films. These refractometers have been characterized as a function of the SMRI showing clear differences between the sensitivity of each resonance, which is mainly associated to the thickness of the device.

In general, the studied resonance wavelengths show a red-shift when the SMRI is increased. More in detail, the sensitivity of the resonances also depends on the order of the LMR (associated to the thickness of the coating), the SMRI, and the spectral range at which the LMR is placed. In other words, the sensitivity of a particular LMR increases at larger wavelengths.

To conclude, SnO_2 coatings enhance the sensitivity in a factor between 1.32 and 3.54 compared with LMR-based refractometers based on other materials, such as ITO, TiO_2 or In_2O_3 .

Acknowledgments

This work was supported by the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness-FEDER TEC2010-17805 and Government of Navarra research grants. Special thanks to AIN for the utilization of the SEM and Nadetech for the laboratory equipment.

References

- [1] Z. Chen, C. Lu, Humidity sensors: A review of materials and mechanisms, *Sens. Lett.* 3 (2005) 274–295.
- [2] B. Culshaw, A. Kersey, Fiber-optic sensing: A historical perspective, *J. Lightwave Technol.* 26 (2008) 1064–1078.
- [3] T.L. Yeo, T. Sun, K. Grattan, Fibre-optic sensor technologies for humidity and moisture measurement, *Sens. Actuators A* 144 (2008) 280–295.
- [4] B. Lee, Review of the present status of optical fiber sensors, *Optical Fiber Technol.* 9 (2003) 57–79.
- [5] Y. Zhu, Z. He, H. Du, Detection of external refractive index change with high sensitivity using long-period gratings in photonic crystal fiber, *Sens. Actuators B* 131 (2008) 265–269.
- [6] G. Berruti, M. Consales, A. Cutolo, A. Cusano, Radiation hard humidity sensors for high energy physics applications using polyimide-coated fiber Bragg gratings sensors, *Proc. IEEE Sens.* (2011) 1484–1487, number 6127095.
- [7] J. Goicoechea, C.R. Zamarreño, I.R. Matias, F.J. Arregui, Utilization of white light interferometry in pH sensing applications by mean of the fabrication of nano-structured cavities, *Sens. Actuators B* 138 (2009) 613–618.
- [8] R.C. Jorgenson, S.S. Yee, A fiber-optic chemical sensor based on surface plasmon resonance, *Sens. Actuators B* 12 (1993) 213–220.
- [9] F. Yang, J.R. Sambles, Determination of the optical permittivity and thickness of absorbing films using long range modes, *J. Modern Optics* 44 (1997) 1155–1163.
- [10] J. Homola, *Surface Plasmon Resonance Based Sensors*, Springer, Berlin, 2006.
- [11] R.C. Jorgenson, S.S. Yee, A fiber-optic chemical sensor based on surface plasmon resonance, *Sens. Actuators B* 12 (3) (1993) 213–220.
- [12] D. Monzón-Hernández, J. Villatoro, D. Talavera, D. Luna-Moreno, Optical-fiber surface-plasmon resonance sensor with multiple resonance peaks, *Appl. Opt.* 43 (6) (2004) 1216–1220.
- [13] B. Lee, S. Roh, J. Park, Current status of micro- and nano-structured optical fiber sensors, *Optical Fiber Technol.* 15 (3) (2009) 209–221.
- [14] I. Del Villar, C.R. Zamarreño, M. Hernaez, I.R. Matias, F.J. Arregui, Lossy mode resonance generation with indium tin oxide coated optical fibers for sensing applications, *J. Lightwave Technol.* 28 (2010) 111–117.
- [15] I. Del Villar, M. Hernaez, C.R. Zamarreño, P. Sanchez, C.F. Valdivielso, F.J. Arregui, I.R. Matias, Design rules for lossy mode resonance based sensors, *Appl. Opt.* 51 (19) (2012) 4298–4307.
- [16] C.R. Zamarreño, P. Sanchez, M. Hernaez, I. Del Villar, C. Fernandez Valdivielso, F.J. Arregui, I.R. Matias, LMR-based optical fiber refractometers based on transparent conducting and semiconducting oxide coatings: A comparative study, *Proc. SPIE* 7839 (2010) 78391E.

- [17] C.R. Zamarreño, M. Hernaez, I. Del Villar, I.R. Matias, F.J. Arregui, Thin-Film resonance supporting coatings deposited onto optical waveguides towards the fabrication of sensing devices, *Recent Patents Mater. Sci.* 4 (2011) 28–34.
- [18] C.R. Zamarreño, P. Sanchez, M. Hernaez, I. Del Villar, C. Fernandez-Valdivielso, F.J. Arregui, I.R. Matias, Dual-peak resonance-based optical fiber refractometers, *IEEE Photonics Technol. Lett.* 22 (2010) 1778–1780.
- [19] M. Daimon, A. Masumura, Measurement of the refractive index of distilled water from the near-infrared region to the ultraviolet region, *Appl. Opt.* 46 (18) (2007) 3811–3820.
- [20] P.R. Cooper, Refractive-Index measurements of liquids used in conjunction with optical fibers, *Appl. Opt.* 22 (19) (1983) 3070–3072.
- [21] I. Del Villar, C.R. Zamarreño, I.R. Matias, F.J. Arregui, Generation of lossy mode resonances with absorbing thin-films, *J. Lightwave Technol.* 28 (2010) 3351–3357.
- [22] I. Del Villar, C.R. Zamarreño, P. Sanchez, M. Hernaez, C.F. Valdivielso, F.J. Arregui, I.R. Matias, Generation of lossy mode resonances by deposition of high-refractive-index coatings on uncladded multimode optical fibers, *J. Optics* 12 (9) (2010) 095503.
- [23] R. Slavik, J. Homola, J. Ctyroky, E. Brynda, Novel spectral fiber optic sensor based on surface plasmon resonance, *Sens. Actuators B* 74 (2001) 106–111.

Biographies

Pedro Sanchez received the MS degree in Electrical and Electronic Engineering and his MD in Biomedical Engineering from the Public University of Navarra (UPNA) in 2011 and 2013 respectively. He was working as a researcher at the UPNA since 2011. His main researches include optical fibre sensors based on nanostructured coatings.

Carlos R. Zamarreño received the MS degree in Electrical and Electronic Engineering and his PhD in Communications from the Public University of Navarra (UPNA) in 2005 and 2009 respectively. He was working as an associate researcher at the UPNA since 2007 and he became a reader in 2012. He was a visiting scientist at the Massachusetts Institute of Technology (Boston, MA, USA), Siemens Corporate

Technology Research Centre (Munich, Germany) and Universidade Tecnológica Federal do Paraná (Curitiba, Brasil) in 2008, 2011 and 2013 respectively. Dr. Zamarreño has published more than 100 scientific works between journal papers, conference proceedings and book chapters. In 2013, he received the IEEE Sensors GOLD (Graduate of Last Decade) Award for his contributions to the development of waveguide based sensors based on micro and nanostructured coatings.

Miguel Hernaez received his MS degree in Electrical and Electronic Engineering and his PhD from the Public University of Navarra (UPNA, Pamplona, Spain) in 2007 and 2011 respectively. He has been working as a Research Associate at UPNA since 2008. He was a visiting scientist at the Photonics Research Group in Aston University (Birmingham, UK) in 2010. His research interests include optical fibre sensors based on nanostructured coatings and nanostructured materials.

Ignacio R. Matias received the MS degree in Electrical and Electronic Engineering and his PhD degree in Optical Fibre Sensors from the Polytechnic University of Madrid (UPM), Madrid, Spain, in 1992 and 1996, respectively. He became a Lecturer at the Public University of Navarra (Pamplona, Spain) in 1996, where presently he is a Permanent Professor. He has co-authored more than 300 chapter books, journals and conference papers related to optical fibre sensors and passive optical devices and systems. He is a Topical Editor of the IEEE Sensors Journal.

Francisco J. Arregui is a Full Professor at the Public University of Navarra, Pamplona, Spain. He was part of the team that fabricated the first optical fiber sensor by means of the layer-by-layer self-assembly method at Virginia Tech, Blacksburg, VA, USA, in 1998. He is the author of more than 300 scientific journal and conference publications, most of them related to optical fiber sensors based on nanostructured coatings. Francisco J. Arregui has been Founding Editor-in-Chief of "Journal of Sensors" as well as an Associate Editor of the Journals "IEEE Sensors Journal", "Journal of Sensors" and "International Journal on Smart Sensing and Intelligent Systems". Dr. Arregui regularly cooperates as evaluator for Science Agencies of different countries as well as participates in the Technical Program Committee of sensor-related conferences. He is also editor of the books "Sensors based on nanostructured materials" and "Optochemical Nanosensors" and co-founder of several technology companies, among them, Nadetech SL.

Capítulo 4.

Sensores de fibra óptica basados en LMRs

En los capítulos previos se ha expuesto la fabricación de refractómetros basados en LMRs mediante dos técnicas diferentes de fabricación, el dip-coating y sputtering. En este capítulo se presentan aplicaciones específicas desarrolladas a partir de los refractómetros anteriores. En concreto se han desarrollado dos sensores para diferentes campos de aplicación. La primera parte mostrará sensores de fibra óptica para la medición de la humedad relativa, mientras que la segunda parte se centrará en sensores para la monitorización de la degradación de aceite en el sector eólico.

4.1. Introducción.

En los últimos años, los sensores de fibra óptica han jugado un papel importante en determinadas aplicaciones nicho debido a sus ventajas sobre los sensores electrónicos. En primer lugar, las fibras ópticas hacen posible la multiplexación de una gran cantidad de datos de los sensores a lo largo de grandes distancias. Esta característica permite la colocación de los dispositivos de detección a kilómetros de los equipos utilizados para procesar la información. Además, la fibra óptica está fabricada de materiales dieléctricos. Por ello, los sensores de fibra óptica no se ven afectados por los campos electromagnéticos, lo que los hace adecuados para ser utilizados en ambientes en las que los campos electromagnéticos son altos o situaciones con altas dosis de radiación (Gusarov et al. 2002). Otro punto a su favor es que esta tecnología también se puede utilizar en aplicaciones médicas debido a su biocompatibilidad y a que ha adquirido una gran importancia en el desarrollo de instrumentación biomédica. Ventajas interesantes adicionales de los sensores de fibra óptica son su pequeño tamaño o su rango de temperatura de trabajo (Wolfbeis 1987; Francisco J. Arregui 2009; Matias, Arregui, and Claus 2006; Fernández-Valdivielso, Matías, and Arregui 2002).

Debido a estas interesantes características, se han desarrollado varios sistemas de detección basados en fibra óptica en las últimas décadas. Solo por mencionar algunos ejemplos, hay sensores de fibra óptica basados en *fiber Bragg gratings* (FBG) (F J Arregui et al. 2002), *long period gratings* (LPGs) (Jesus M. Corres et al. 2008), fibras de cristal fotónico (PCB) (Larrión et al. 2009), fibras estrechadas o “*tapered*” (J.M. Corres, Arregui, and Matías 2007), interferómetros (F.J. Arregui et al. 1999) o resonancias electromagnéticas (Homola 2003; Gupta and Verma 2009; Gupta and Sharma 2005; Anker et al. 2008).

Además, el desarrollo de nuevos materiales y métodos de deposición en escala nanométrica, significa un avance importante en diferentes campos (Government 2004; OPTI 2008). Más específicamente, en el campo de los sensores de fibra óptica, los recubrimientos nanoestructurados permiten la generación de efectos ópticos que no son apreciables con la utilización de películas gruesas. Los LMRs son un buen ejemplo de estos nuevos fenómenos

(Ignacio Del Villar et al. 2010), pues hace posible el desarrollo de sensores de fibra óptica con una respuesta espectral sintonizable.

4.2. Sensores para la monitorización de la degradación del lubricante en una multiplicadora eólica.

El control de los diferentes parámetros de funcionamiento de las cajas de engranajes de las turbinas eólicas durante su funcionamiento tiene una importancia crucial de cara a poder realizar un mantenimiento predictivo de estas y así reducir costes asociados a mantenimientos no programados. En particular el conjunto de engranajes que poseen las turbinas eólicas es un componente crítico en la cadena de producción de energía de estos aparatos, por lo que su control, y en especial la monitorización del lubricante de esta, pueden aportar datos importantes del estado de la turbina eólica. Este hecho cobra mayor importancia en el nuevo concepto de granjas eólicas mar adentro, donde se ha de realizar las operaciones de control y mantenimiento de las turbinas en unas condiciones más restrictivas.

Como se explica en diferentes trabajos (Meeten and North 1991), las variaciones de temperatura sobre un aceite lubricante comportan cambios en la viscosidad del mismo. Para el correcto funcionamiento de un elemento de una máquina es necesario que la viscosidad del aceite lubricante empleado se mantenga en un rango controlado en el rango de temperaturas de trabajo de la máquina, por lo que se utiliza un lubricante específico en función de las propiedades de trabajo de la aplicación. Una de las principales causas en la degradación de aceite se debe a la oxidación, con lo que su vida útil se reduce siguiendo la ley de Arrhenius (Pauling 1988), que menciona que la oxidación del aceite se incrementa exponencialmente con el aumento de la temperatura. Como regla general se establece que un incremento de 10 °C en su temperatura óptima de trabajo, reduce a la mitad la vida del aceite. Por esta razón es de importancia el control de la temperatura de los lubricantes de cara a poder gestionar la vida útil de los mismos.

En algunos casos, es necesario realizar un cambio del aceite lubricante de la máquina debido a que este se ha degradado y ha perdido las propiedades necesarias para su correcto funcionamiento (Roelands 1966). Estas condiciones dan pie a la creación de un sistema de monitorización de la degradación del lubricante para gestionar mejor el mantenimiento de estas máquinas, y así

mejorar tanto su tiempo de vida como sus ratios de producción, reduciendo también el riesgo de fallos.

Es aquí donde la implantación de un sistema de sensores ópticos puede ofrecer una opción precisa y adecuada para realizar la monitorización de las condiciones del lubricante. En particular, se pueden encontrar trabajos en el que se ponen de manifiesto las ventajas que ofrece la fibra óptica en relación a los sensores convencionales, como son la inmunidad a interferencias electromagnéticas o su bajo peso (Mathew et al. 2011; Radeva et al. 1997; Sadaoka, Matsuguchi, and Sakai 1991; Sadrolhosseini et al. 2012).

En esta sección se van a presentar dos contribuciones sobre sensores basados en LMRs para la monitorización de la degradación del lubricante en el sector eólico. El fundamento sobre el que se basan las mediciones de estos sensores radica en que el nivel de degradación del aceite está asociado a variaciones en el índice de refracción efectivo del aceite. Además, este índice de refracción estará sujeto a variaciones producidas por cambios de temperatura dentro del rango de trabajo normal de una turbina eólica. El objetivo principal es el de extraer una correlación entre la variación del índice de refracción del aceite y el número de horas de trabajo de la turbina.

Contribución F

Esta contribución presenta la fabricación y la caracterización experimental de refractómetros fabricados con *thin films* de óxido de indio mediante sputtering para medir la degradación del aceite lubricante de una turbina eólica.

Primero se realiza la caracterización del sensor como refractómetro utilizando un rango de índices de refracción entre 1.332 y 1.471. Posteriormente este refractómetro se caracteriza dentro del aceite sintético de la turbina a temperatura de trabajo para poder caracterizar su degradación.

Contribución G

Este trabajo se enfoca en la utilización de un refractómetro, en este caso unos fabricados con ITO y otros con SnO₂, para caracterizar la degradación del aceite sintético lubricante de una turbina eólica. La caracterización de la respuesta se

realiza variando la temperatura de los aceites y con muestras con diferente grado de desgaste.

Además, se realiza la comparación de la respuesta de ambos tipos de dispositivos, resultando el más adecuado el dispositivo fabricado con un *thin film* de SnO_2 .

Contribución F

Microsystem Technologies, 22, pp 1619-1625
(2016)

“Wind turbines lubricant gearbox
degradation detection by means of
a lossy mode resonance based
optical fiber refractometer”

P. Sánchez, D. Mendizabal, K. González, C. R.
Zamarreño, M. Hernaez, I. R. Matías, F. J. Arregui

Este artículo ha sido eliminado por restricciones de derechos de autor

Contribución G

Journal of Lightwave Technology, 34, pp
4537-4542 (2016)

“LMR-based optical fiber
refractometers for oil degradation
sensing applications in synthetic
lubricant oils”

P. Sánchez, C. R. Zamarreño, F. J. Arregui, I. R. Matías

Este artículo ha sido eliminado por restricciones de derechos de autor

4.3. Sensores para el control de humedad relativa.

La humedad constituye una de las magnitudes físicas importantes en muchos de los procesos industriales, y debe ser medida y controlada, ya que afecta de manera dramática a las propiedades de los diferentes materiales y productos. Por lo tanto, los sensores de humedad son necesarios para una amplia gama de aplicaciones. Por ejemplo, son muy útiles en sistemas de aire acondicionado y la lucha contra la proliferación de bacterias. En la industria alimentaria, los niveles de humedad pueden afectar a la calidad final del producto. Además, los sensores de humedad son una parte fundamental en la industria papelera y textil. Otras aplicaciones notables de los sensores de humedad se pueden encontrar en la industria de la automoción, la construcción o la predicción de la meteorología. Por último, los sensores de humedad juegan un papel clave en algunas aplicaciones médicas importantes, tales como la monitorización de la respiración humana (Silva et al. 2011; Yeo, Sun, and Grattan 2008).

Para la fabricación de sensores de humedad en fibra óptica basados en recubrimientos nanoestructurados se pueden encontrar varias estructuras de fibra óptica tales como *long period gratings*, fibras huecas, fibras ópticas estrechadas, etc., (Díez, Andrés, and Cruz 2001; Shadaram et al. 1998; Ishaq et al. 2005; Oh et al. 2005; Jung et al. 2006; Bariáin, Matías, Arregui, et al. 2000; Bariáin, Matías, Romeo, et al. 2000; Cusano et al. 2005). En este trabajo, la estructura elegida para la construcción de los sensores de humedad son los refractómetros basados en LMRs fabricados siguiendo el procedo explicado en el Capítulo 2.

Esta es una de las configuraciones más simples de detección de fibra óptica y se compone de un refractómetro que se fabrica depositando una *thin film* sensible sobre la fibra óptica.

En este caso, el estudio realizado se centra en la medida de la humedad relativa en tres metodologías diferentes:

La primera consiste en la fabricación de un refractómetro utilizando como material generador de LMR los polímeros PAH/PAA (Ignacio Del Villar et al. 2012). Este sensor se fabrica mediante la técnica LbL en la cual se van

alternando capas de los polímeros que poseen carga diferente (Decher 1997; Iost and Crespilho 2012). La respuesta de este sensor viene dada por la variación en longitud de onda de la resonancia generada por este recubrimiento. La principal causa del desplazamiento del LMR debido a los cambios de humedad es por el efecto de *swelling* que sufre este material al captar y liberar humedad en el recubrimiento (J.M. Corres, Arregui, and Matías 2007; Bravo et al. 2006; F J Arregui et al. 1999; Kang et al. 2006). De hecho, los sensores basados en recubrimiento poliméricos presentan un buen tiempo de respuesta, pero un tiempo de recuperación muy lento debido a este efecto.

La segunda metodología consiste en la realización de medidas utilizando únicamente los refractómetros fabricados con los materiales de ITO, In_2O_3 y SnO_2 . La premisa en la que se basa el funcionamiento de estos sensores es en la variación del índice de refracción externo al sensor asociado a las variaciones de humedad relativa a la que es sometido el sensor.

Por último, aunando los dos sistemas previos, se fabrica un sistema de medición de humedad consistente en un refractómetro como base sobre el cual se fija una capa polimérica de PAH/PAA. La capa del óxido metálico es la encargada de la generación del LMR, y la localización de este variara en función del índice de refracción externo, en este caso del de la capa polimérica de PAH/PAA fijada a continuación. Esta capa final es la que estará en contacto con el medio externo, y por ello expuesta a las variaciones de humedad. Como ya se comentó anteriormente, la capa polimérica sufre un efecto de *swelling* con las variaciones de humedad, lo que provocará que ante las variaciones del medio externo, su índice de refracción efectivo varíe, y así varíe también la posición del LMR generado por la capa inferior.

Como resultado de este trabajo de investigación, se presentan a continuación tres contribuciones que describen las tres tipologías de medida explicadas anteriormente.

Contribución H

Este trabajo presenta la fabricación y la caracterización experimental de diferentes sensores de humedad basados en LMRs. Estas resonancias son generadas mediante *thin films* de ITO o de óxido de indio y son utilizadas como soporte para la fabricación de otros *thin films* poliméricos de PAH/PAA que se

utilizan como capa externa sensible a la humedad por el efecto de *swelling* que presentan este tipo de material.

Se realiza una caracterización de la respuesta a la humedad de ambos tipos de refractómetros, para posteriormente caracterizar la respuesta de los mismos refractómetros pero con la capa externa de polímero. Se observa como esta capa de PAH/PAA mejora las características de sensibilidad frente a la humedad de los dispositivos previos.

Contribución I

Este trabajo se enfoca en la utilización de *thin films* de PAH/PAA fabricados mediante LbL para sensores de humedad. Como se dice en el Paper H, este tipo de capa polimérica posee buenas cualidades para la medición de la humedad. Además, resulta que este material en concreto cumple las condiciones de generación de los LMR, por lo que se presenta un tipo de sensor de humedad basado en este tipo de resonancias utilizando únicamente la capa fabricada con polímeros.

Se realiza la caracterización de la respuesta a la humedad en el rango entre el 20% y 80% de humedad para estos dispositivos. Se ha utilizado diferentes espesores de capa de polímero para posicionar los LMRs en el rango de estudio deseado..

Contribución H

Measurement Science and Technology, 26,
014002, 6 pp., (2012)

“Lossy Mode Resonances towards
the fabrication of optical fiber
humidity sensors”

P. Sánchez, C. R. Zamarreño, M. Hernáez, I. Del
Villar, C. Fernández-Valdivielso, I. R. Matías, F. J.
Arregui

Lossy mode resonances toward the fabrication of optical fiber humidity sensors

P Sanchez, C R Zamarreño, M Hernaez, I Del Villar,
C Fernandez-Valdivielso, I R Matias and F J Arregui

Electrical and Electronic Engineering Department, Public University of Navarra, Pamplona, Spain

E-mail: miguel.hernaez@unavarra.es

Received 21 June 2011, in final form 21 October 2011

Published 5 December 2011

Online at stacks.iop.org/MST/23/014002

Abstract

In this work, the fabrication and characterization of novel humidity sensors based on lossy mode resonances (LMRs) are presented. Indium tin oxide (ITO) and In_2O_3 coatings fabricated onto an optical fiber are used as the LMR supporting coatings. Poly-acrylic acid and polyallylamin hydrochloride polymeric coatings were used as the sensitive layers. A comparative study between the ITO and the In_2O_3 devices is made. The In_2O_3 -based humidity sensors show an improvement in the sensitivity if compared with the ITO-based ones within the same working range. Moreover, In_2O_3 -based refractometers enable to carry out dual-reference measurements thanks to the resonances associated with TE and TM light polarizations instead of a single resonance as was the case for the ITO coated devices. In addition to this, the fabrication time has been reduced because the number of bilayers required for deposition of the In_2O_3 coating is only 13, whereas for deposition of the ITO coating 100 bilayers are necessary.

Keywords: optical fiber, humidity sensor, refractive index, refractometer, indium tin oxide, indium oxide, polymer, dip-coating, layer-by-layer

(Some figures in this article are in colour only in the electronic version)

1. Introduction

Optical sensors and optical fiber sensors in particular have attracted much attention during the last decades thanks to the development of low-cost sources and detectors (Mathew *et al* 2011, Radeva *et al* 1997, Sadaoka *et al* 1991). Optical fiber sensors present advantageous features compared to conventional sensors, such as their immunity to electromagnetic interference, low weight, small size or their potential resistance to ionizing radiation (Park *et al* 1991). In contrast to the widespread electronic sensors, optical fiber humidity sensors can combine the properties associated with optical fiber mentioned before with the capability to carry out remote measurements, thanks to the low losses of the fiber, or the easy multiplexation in wavelength.

Optical fiber humidity sensors presented in the literature are based on different sensing schemes, such as colorimetric

reagents immersed in the core of a silica matrix (Kharaz and Jones 1995), fluorescent dye-doped polymer cladding (Muto *et al* 1994, Song *et al* 2009), nano Fabry–Perot (Arregui *et al* 2000), white light interferometry (Goicoechea *et al* 2009) or surface plasmon resonances (Weiss *et al* 1996). Among them resonance-based sensors, which are based on wavelength detection, are more robust since they are immune to optical power fluctuations.

In this work, an optical fiber humidity sensor based on a little explored phenomenon which enables wavelength detection, the lossy mode resonances (LMRs), is presented. LMRs can be obtained in the transmission spectrum by depositing a coating on a cladding removed multimode optical fiber. The wavelength shift of these resonances enables to monitor coating thickness variations as well as the coating refractive index or the surrounding medium refractive index (SMRI). LMRs are produced by different metal oxide coatings

fabricated onto the optical fibers (Zamarreño *et al* 2010d, 2011). More specifically, the fabrication of two different devices based on tin-doped indium oxide (ITO) and indium oxide (In_2O_3) is presented. An in deep study of the coating properties in order to obtain adequate conditions to produce LMRs has been presented (Del Villar *et al* 2010b).

The response of these devices to variations of the external medium refractive index is studied and their sensitivity to changes of relative humidity (RH) is also examined. Finally, in order to improve the sensitivity of the devices to RH variations, poly-acrylic acid (PAA) and polyallylamin hydrochloride (PAH) polymeric coatings are deposited onto these refractometers using the layer-by-layer (LbL) self-assembly technique. This is the first time that a comparative study of the LMR-based ITO and In_2O_3 RH sensors is presented in the literature.

2. Experimental details

2.1. LMR supporting coating fabrication

All chemicals used were purchased from Sigma-Aldrich, Inc. The devices developed in this work consist of a multimode optical fiber FT200EMT, purchased from Thorlabs Inc. (200/225 μm core/cladding diameter; full acceptance cone angle of 46°). Firstly, the cladding of this optical fiber is removed in a portion around 10 cm in order to deposit a thin film. Then, the optical fiber core was used as the substrate in a sol-gel dip-coating deposition process (Ota *et al* 2003). Two different types of devices were fabricated by following an analogous procedure. The first one was based on a precursor solution that consisted of a 0.1 M ethanol-based solution of indium (III) chloride and tin (IV) chloride pentahydrate with purity of 99.999% and 99.9%, respectively. In and Sn ions were adjusted with a ratio of 90:10. The second device was based on a 0.2 M indium (III) chloride solution in ethanol. 1 ml of surfactant (Tween[®] 80) was added to the solutions prior to the dip-coating fabrication process. The deposition process basically consisted of a ten-layer dip-coating fabrication process with a constant withdrawal speed of 4 cm s^{-1} . A 30 min thermal treatment annealing process at 500°C was performed after every layer addition finishing with a 3 h annealing step under nitrogen atmosphere.

The SEM images of both ITO and In_2O_3 coated optical fibers are shown in figures 1(a) and (b), respectively. Fabricated devices show an approximate thickness of 115 nm for ITO and 85 nm for In_2O_3 .

2.2. Sensitive coating fabrication

ITO and In_2O_3 coated optical fibers were used as substrates in the LbL protocol (Zamarreño *et al* 2011, Chatzandroulis *et al* 2005). The LbL technique was used to fabricate a nanostructured polymeric coating onto the sensitive region. The polymeric coating was formed by the sequential immersion of the fibers into 10 mM PAH and PAA cationic and anionic solutions, respectively. This process basically consisted of the sequential adsorption of PAH and PAA onto the precharged substrate (Zamarreño *et al* 2010a, 2010b,

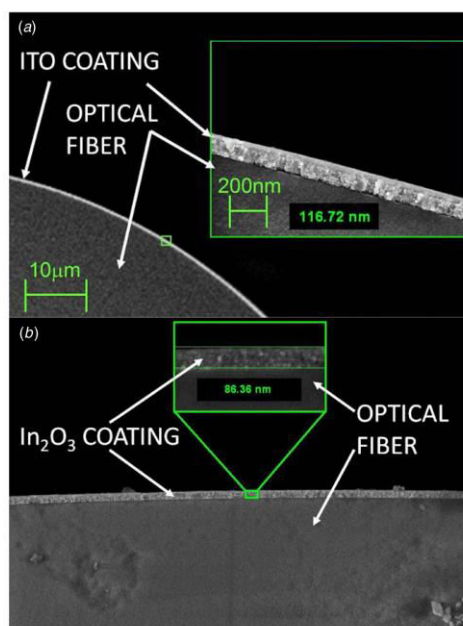


Figure 1. SEM image of (a) ITO coating and (b) In_2O_3 coating deposited onto the optical fiber core.

Goicoechea *et al* 2008). The fabrication method is performed as follows. The substrate was first immersed into a 1 M KOH solution for 10 min in order to acquire negative charge and then was cleaned up in ultrapure water. Afterwards, the substrate was immersed into the PAH solution for 2 min in order to absorb the positive charged material. This step was followed by washing in ultrapure water in order to remove the excess of material adsorbed. Then, the substrate was immersed into the PAA solution for 2 min in order to absorb the negative charged material. Finally, the substrate was washed again in ultrapure water. This process was then repeated up to the desired number of bilayers.

2.3. Experimental setup

All measurements were carried out at constant temperature (25°C) and humidity (30%) unless otherwise stated.

A 4 cm long coated optical fiber was cleaved perpendicularly (LCD-200 Vytran Inc.) and spliced (FITELE S176, Furukawa Co. Ltd) to optical fiber cords. The transmission spectra were obtained using the experimental setup shown in figure 2(a) that consisted of a halogen white light (Ando AQ-4303B) connected at one end as the excitation source. The other end was connected to the single extreme of a bifurcated optical fiber in order to carry out simultaneous measurements with two spectrometers in the visible and near-infrared spectral regions (HR4000 and the NIR512, both from

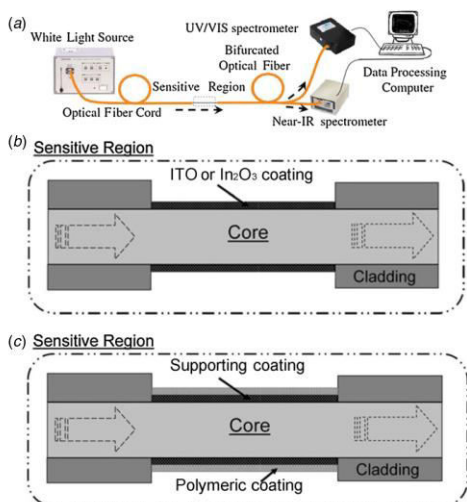


Figure 2. (a) Optical fiber transmission setup, (b) details of the sensitive region and (c) details of the sensitive region when the polymeric coating was added.

Oceanoptics Inc.). The wavelength range studied goes from 500 to 1700 nm.

The setup described in figures 2(b) and (c) was used to characterize the device when it is subjected to changes in the SMRI. In order to modify the SMRI the sensitive region was immersed in different glycerol solutions in water, with RI from 1.32 to 1.38. These values were estimated at 25 °C and 1293 nm (Daimon and Masumura 2007, Cooper 1983). Additionally, RH measurements were carried out by introducing the sensitive region into a climatic chamber (Angelantoni Inc.) at constant temperature.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of ITO and In_2O_3 coated optical fiber refractometers

As has been presented in previous works of our group, ITO and In_2O_3 coated optical fibers can produce LMRs. These resonances shift to the red as a function of the SMRI (Zamarreño *et al* 2010c, Del Villar *et al* 2010a). A more detailed explanation about the generation of LMRs and theoretical characterizations of ITO and In_2O_3 coatings can be found in Del Villar *et al* (2010b).

The ITO and In_2O_3 coated optical fibers show several differences, such as their sensitivities or the fact that In_2O_3 -based refractometers enable to observe the resonances associated with TE and TM light polarizations separately, whereas this is not the case for ITO-based refractometers (Zamarreño *et al* 2010d).

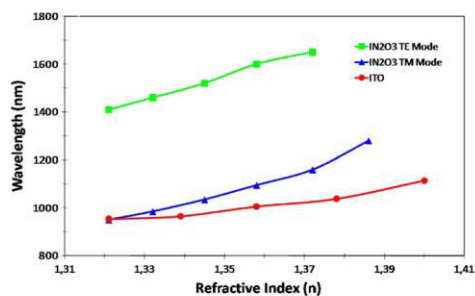


Figure 3. Resonance wavelengths of ITO and In_2O_3 coated optical fiber devices at different SMRI.

Regarding the sensitivity, in figure 3 In_2O_3 coated optical fiber refractometers show 4000 nm/RIU for the LMR generated by the TE mode and 3333 nm/RIU by the TM mode. Meanwhile, ITO coated optical fiber refractometers present a variation of 1520 nm/RIU.

In order to study if these devices based on ITO and In_2O_3 are sensitive to humidity, their spectral responses have been checked when the external RH varies between 20% and 80%. The resonance wavelength shift of the described refractometers was monitored during the process and it is shown in figure 4. Both devices are sensitive to surrounding medium relative humidity (SMRH) variations. In particular, it can be observed that the shift of the resonances is 17, 8 and 2.5 nm for ITO, ' In_2O_3 TE mode' and ' In_2O_3 TM mode', respectively. The sensitivity of the device is 0.283 nm/%RH for ITO and 0.133 and 0.042 nm/%RH for ' In_2O_3 TE mode' and ' In_2O_3 TM mode', respectively. The larger variation of ITO-based refractometers could be associated with a more porous structure that enables the penetration of water molecules into the coating, which induces a variation of the overall structure refractive index. Hysteretic behavior is observed with ITO-based refractometers when the device is subjected to high RH values. This behavior is mainly attributed to the porosity of the coating that produces a different response of the device for rise and fall RH slopes due to the affinity of the coating to water molecules and the response variation between the water adsorption and desorption processes. It is important to remark that the variation of the In_2O_3 resonance with respect to humidity changes is less than that of the ITO-based refractometers. Particularly TM resonance has a variation of only 2.5 nm, which is close to the resolution of the spectrometer. In other words, the ITO and In_2O_3 LMR devices showed a low sensitivity to humidity.

These results prove experimentally the previous theoretical studies (Del Villar *et al* 2005) where it was demonstrated that the sensitivity to changes in the external refractive index is higher when the refractive index of the coating is high and the sensitivity to changes in the coating refractive index is higher if this refractive index is lower. For this reason, ITO coatings are more sensitive to humidity

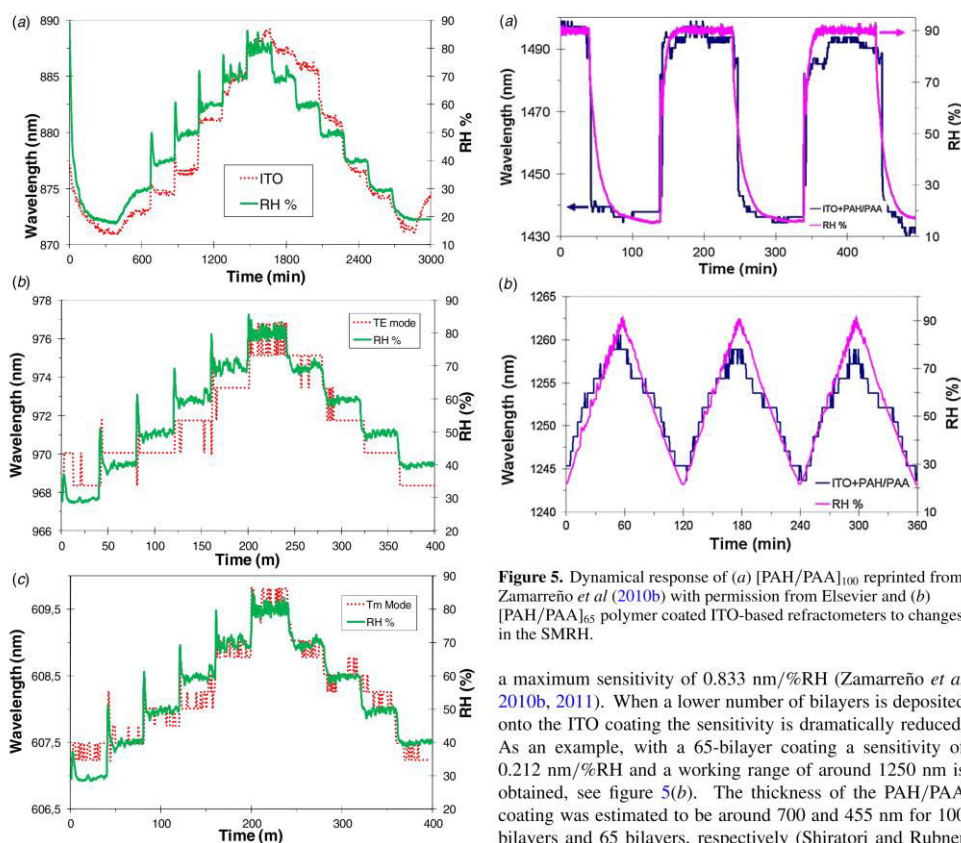


Figure 4. Dynamical response of (a) ITO and (b), (c) In₂O₃ sensors from 20% to 80% of RH.

changes that modify the coating structure and In₂O₃ coatings are more sensitive to changes in the external refractive index.

3.2. Optical fiber humidity sensors based on PAH/PAA polymeric coatings

In order to improve the results of section 3.1, humidity sensitive PAH/PAA polymeric coatings were deposited onto the ITO and In₂O₃ coated optical fibers. The fabrication of the PAH/PAA polymeric coating onto the ITO and In₂O₃ LMR supporting coatings shifts the LMR to the red (Zamarreño *et al* 2010d). A different number of bilayers has been used for each device due to the differences in sensitivity of the described refractometers (see figure 3). The number of bilayers of PAH/PAA and also the sensitivity can vary according to the desired working range. Thus, in the case of ITO (see figure 5(a)) a maximum number of 100 bilayers is required in order to position the resonance around 1400 nm and obtain

Figure 5. Dynamical response of (a) [PAH/PAA]₁₀₀ reprinted from Zamarreño *et al* (2010b) with permission from Elsevier and (b) [PAH/PAA]₆₅ polymer coated ITO-based refractometers to changes in the SMRH.

a maximum sensitivity of 0.833 nm/%RH (Zamarreño *et al* 2010b, 2011). When a lower number of bilayers is deposited onto the ITO coating the sensitivity is dramatically reduced. As an example, with a 65-bilayer coating a sensitivity of 0.212 nm/%RH and a working range of around 1250 nm is obtained, see figure 5(b). The thickness of the PAH/PAA coating was estimated to be around 700 and 455 nm for 100 bilayers and 65 bilayers, respectively (Shiratori and Rubner 2000, Fujita and Shiratori 2006).

In a similar way, 13 bilayers of PAH/PAA were deposited onto the In₂O₃-based refractometer in order to improve its performance as humidity sensor and compare it with the ITO-based device presented in the previous paragraph. In this case, the estimated thickness of the polymeric coating is 90 nm (Shiratori and Rubner 2000, Fujita and Shiratori 2006) and the TE and TM resonances are placed at 1020 and 1450 nm, respectively. In figure 6, the response of this device to RH changes between 20% and 80% is presented. The TE resonance shows a dynamical range of 56 nm and a sensitivity of 0.935 nm/%RH while the dynamical range and sensitivity shown by the TM resonance are 46 nm and 0.769 nm/%RH, respectively. These sensitivity values are similar to the sensitivity of the ITO device coated with 100 bilayers of PAH/PAA.

Therefore, a 12% improvement in the sensitivity of the In₂O₃-based RH sensor has been obtained with many fewer bilayers of PAH/PAA, 13, than the bilayers used with the ITO-based RH sensor, 100. This improvement allows us to reduce the manufacturing process time by a factor of 7 and

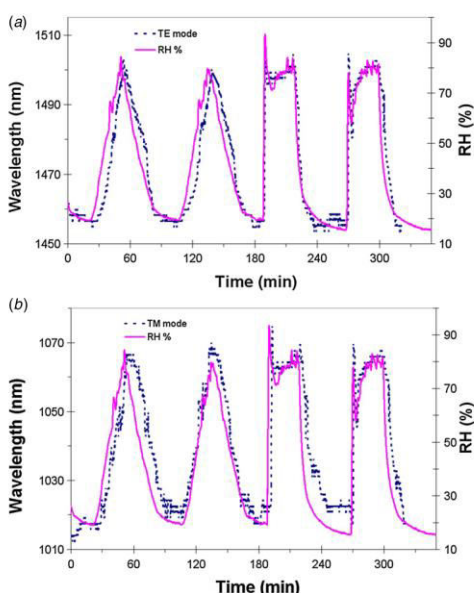


Figure 6. (a) TE and (b) TM dynamical response of an In_2O_3 -based optical fiber refractometer coated with the $[\text{PAH}/\text{PAA}]_{13}$ polymeric layer when it is subjected to SMRH changes from 20% to 80%.

thus reduce the total cost of the device. In addition, since the In_2O_3 -based sensor shows two differentiated resonances, TE and TM resonances, it enables dual-reference measurements to be carried out, with the associated improvement in accuracy.

In addition, we can say that the humidity sensors obtained present a good sensitivity compared to the other devices observed, such as in Liu *et al* (2011) and Fu *et al* (2011). These sensors have sensitivities of about 0.93 and 1.35 nm/%RH, respectively.

4. Conclusions

Humidity sensors based on the LMR phenomenon have been designed and fabricated in this work. ITO and In_2O_3 coatings have been deposited onto optical fiber cores in order to obtain two different LMR-based refractometers. ITO coatings showed a single LMR peak, while In_2O_3 coatings supported a dual peak, due to the separated contributions of TE and TM modes. The sensitivity of ITO- and In_2O_3 -based refractometers to changes in the SMRI has been compared. In addition, their response to SMRH changes has been studied.

PAH/PAA polymeric coatings have been fabricated onto ITO- and In_2O_3 -based refractometers. The complete structures have been characterized as a function of the SMRH in the range between 20% and 80%. Compared with ITO-based RH sensors, In_2O_3 -based ones improve the sensitivity of ITO-based RH sensors to carry out dual-reference

measurements and reduce the manufacturing time to less than a seventh within the same working range.

Acknowledgments

This work was supported in part by the Spanish Ministry of Education and Science-FEDER TEC2010-17805 and Government of Navarra research grants. Special thanks to FIDENA for the utilization of the SEM.

References

- Arregui F J, Cooper K L, Liu Y, Matias I R and Claus R O 2000 Optical fiber humidity sensor with a fast response time using the ionic self-assembly method *IEICE Trans. Electron.* **E83-C** 360–5
- Chatzandroulis S, Goustouridis D and Raptis I 2005 Polymeric film characterization for use in bimorph chemical sensors *Microelectron. Eng.* **78–79** 118–24
- Cooper P R 1983 Refractive-index measurements of liquids used in conjunction with optical fibers *Appl. Opt.* **22** 3070–2
- Daimon M and Masumura A 2007 Measurement of the refractive index of distilled water from the near-infrared region to the ultraviolet region *Appl. Opt.* **46** 3811–20
- Del Villar I, Matias I R and Arregui F J 2005 Long-period fiber gratings with overlay of variable refractive index *IEEE Photonics Technol. Lett.* **17** 1893–5
- Del Villar I, Zamarreño C R, Hernaez M, Arregui F J and Matias I R 2010a Generation of lossy mode resonances with absorbing thin-films *J. Lightwave Technol.* **28** 3351–7
- Del Villar I, Zamarreño C R, Sanchez P, Hernaez M, Valdivielso C F, Arregui F J and Matias I R 2010b Generation of lossy mode resonances by deposition of high-refractive-index coatings on uncladded multimode optical fibers *J. Opt.* **12** 095503
- Fu M Y, Lin G R, Liu W F and Wu C W 2011 Fiber-optic humidity sensor based on an air-gap long period fiber grating *Opt. Rev.* **18** 93–5
- Fujita S and Shiratori S 2006 The optical properties of ultra-thin films fabricated by layer-by-layer adsorption process depending on dipping time *Thin Solid Films* **499** 54–60
- Goicoechea J, Zamarreño C R, Matias I R and Arregui F J 2008 Optical fiber pH sensors based on layer-by-layer electrostatic self-assembled Neutral Red *Sensors Actuators B* **132** 305–11
- Goicoechea J, Zamarreño C R, Matias I R and Arregui F J 2009 Utilization of white light interferometry in pH sensing applications by mean of the fabrication of nanostructured cavities *Sensors Actuators B* **138** 613–8
- Kharaz A and Jones B E 1995 A distributed optical-fibre sensing system for multi-point humidity measurement *Sensors Actuators A* **47** 491–3
- Liu Y J, Shi J, Zhang F, Liang H, Xu J, Lakhtakia A, Fonash S J and Huang T J 2011 High-speed optical humidity sensors based on chiral sculptured thin films *Sensors Actuators B* **156** 593–8
- Mathew J, Semenova Y, Rajan G, Wang P and Farrell G 2011 Improving the sensitivity of a humidity sensor based on fiber bend coated with a hygroscopic coating *Opt. Laser Technol.* **43** 1301–5
- Muto S, Sato H and Hosaka T 1994 Optical humidity sensor using fluorescent plastic fiber and its application to breathing-condition monitor *Japan. J. Appl. Phys.* **33** 6060–4
- Ota R, Seki S, Sawada Y, Ogawa M, Nishide T, Shida A and Ide M 2003 Indium-tin-oxide films prepared by dip coating using an ethanol solution of indium chloride and tin chloride *Surf. Coat. Technol.* **169–170** 521–4

- Park E D, Swafford W I and Lamb B K 1991 Reliability of fiber optic position sensors *Proc. SPIE* **1366** 294–303
- Radeva E, Georgiev V, Spasov L, Koprinarov N and Kanev S 1997 Humidity adsorptive properties of thin fullerene layers studied by means of quartz micro-balance *Sensors Actuators B* **42** 11–3
- Sadaoka Y, Matsuguchi M and Sakai Y 1991 Optical-fibre and quartz oscillator type gas sensors: humidity detection by Nafion[®] film with crystal violet and related compounds *Sensors Actuators A* **26** 489–92
- Shiratori S S and Rubner M F 2000 pH-dependent thickness behavior of sequentially adsorbed layers of weak polyelectrolytes *Macromolecules* **33** 4213–9
- Song Y, Zhu T, Rao Y and Zhao Y 2009 A humidity sensor based on ultra-long-period fiber gratings with asymmetric refractive index modulation *Zhongguo Jiguang/Chin. J. Lasers* **36** 2042–5
- Weiss M N, Srivastava R and Groger H 1996 Experimental investigation of a surface plasmon-based integrated-optic humidity sensor *Electron. Lett.* **32** 842–3
- Zamarreño C R, Hernández M, Del Villar I, Fernandez-Valdivielso C, Arregui F J and Matias I R 2010a Optical fiber pH sensor fabrication by means of indium tin oxide coated optical fiber refractometers *Phys. Status Solidi C* **7** 2705–7
- Zamarreño C R, Hernaez M, Del Villar I, Matias I R and Arregui F J 2010b Tunable humidity sensor based on ITO-coated optical fiber *Sensors Actuators B* **146** 414–7
- Zamarreño C R, Hernández M, Del Villar I, Matias I R and Arregui F J 2011 Optical fiber pH sensor based on lossy-mode resonances by means of thin polymeric coatings *Sensors Actuators B* **155** 290–7
- Zamarreño C R, Sanchez P, Hernaez M, Del Villar I, Fernandez-Valdivielso C, Matias I R and Arregui F J 2010c LMR-based optical fiber refractometers based on transparent conducting and semiconducting oxide coatings: a comparative study *Proc. SPIE* **7839** 78391E
- Zamarreño C R, Sanchez P, Hernaez M, Villar I D, Fernandez-Valdivielso C, Matias I R and Arregui F J 2010d Dual-peak resonance-based optical fiber refractometers *IEEE Photonics Technol. Lett.* **22** 1778–80

Contribución I

IEEE Sensors Journal, 13, pp. 1167-1171,
(2013)

“Considerations for Lossy-Mode Resonance-Based Optical Fiber Sensor”

P. Sánchez, C. R. Zamarreño, M. Hernáez, I. Del Villar,
C. Fernández-Valdivielso, I. R. Matías, F. J. Arregui

Este artículo ha sido eliminado por restricciones de derechos de autor

Capítulo 5.

Sumario general de los resultados, conclusiones y líneas de futuro.

Este capítulo completa el cuerpo principal de esta tesis. En él se presenta una breve discusión de los resultados obtenidos en los capítulos anteriores para extraer las que son las principales conclusiones de esta tesis. Finalmente, se presentan las líneas futuras de investigación que podrían continuar este trabajo.

5.1. Discusión de los resultados.

Los resultados presentados en esta tesis cubren una amplia variedad de aplicaciones con un fondo común: *Lossy mode resonances* y refractómetros. Ambos campos están parcialmente inexplorados, especialmente en lo relacionado a la utilización de materiales generadores de este tipo de resonancias, y por lo tanto, aún ofrecen extensas posibilidades de investigación. Este trabajo contribuye en ambas áreas con el estudio de los materiales y refractómetros basados en LMRs.

El trabajo se ha centrado en conseguir fijar diferentes materiales como son el ITO, óxido de indio y óxido de estaño sobre la fibra óptica, estableciendo una metodología de trabajo correcta en el proceso de fabricación.

Una vez conseguido depositar satisfactoriamente los materiales sobre la fibra, se han realizado diversos estudios que se presentan a continuación.

5.1.1. Refractómetros.

La fabricación de refractómetros se ha realizado mediante la utilización de dos técnicas de fabricación diferentes, como son el dip-coating y sputtering. Los denominadores comunes de todo este trabajo son la utilización de los mismos materiales en las dos técnicas y el uso de la fibra óptica como sustrato de fabricación de los refractómetros.

El Capítulo 2 propone tres contribuciones originales conformando el marco de los refractómetros fabricados con dip-coating, mientras que el Capítulo 3 lo conforman 2 contribuciones utilizando la técnica de sputtering.

- Se ha estudiado el comportamiento de los diferentes materiales como generadores de LMRs. Para este fin, se ha realizado la fabricación de diferentes dispositivos utilizando cada uno de los materiales seleccionados (ITO, In_2O_3 , y SnO_2) y se ha caracterizado la respuesta de las resonancias generadas a variaciones de índice de refracción.
- Aprovechando que variando el espesor de capa de las películas la localización de las resonancias se modificaba, se ha tenido en cuenta

este factor para realizar los refractómetros situando los LMRs en los rangos espectrales de interés.

- Uno de los puntos importantes era constatar que las sensibilidades obtenidas de los refractómetros fabricados mantuviesen la relación con el índice de refracción del material utilizado para el refractómetro.

Comparando los dos métodos de fabricación, ha observado que las películas resultantes con ambas técnicas son *thin films* homogéneos y regulares.

- Las películas fabricadas mediante dip-coating genera *thin films* con una morfología granular, mientras que las películas fabricadas con sputtering forman pilares. A pesar de ello no se aprecia una variación significativa en la rugosidad de las películas.
- Una de las líneas de interés de la tesis se enfocaba el evaluar los resultados obtenidos para refractómetros contruidos utilizando el mismo material generador de LMRs, pero utilizando una técnica de fabricación diferente.

La tabla 5.1 recoge un resumen de todos los datos obtenidos para los dispositivos fabricados y caracterizados anteriormente. Se puede destacar la relación que existe entre el índice de refracción y la sensibilidad del refractómetro.

La sensibilidad más alta se ha obtenido con el refractómetro fabricado con SnO₂, con un valor de 8355 nm/RIU. Este material también coincide con el material de mayor índice de refracción.

Tabla 5.1. Resumen de los parámetros para los dispositivos fabricados con ITO, In₂O₃, SnO₂

Material	Técnica	Índice de Refracción	Espesor (nm)	Rango de detección (Índice de Refracción)	Longitud de onda (nm)	Sensibilidad (nm/RIU)
ITO	Dip-coating	~1.5	116	1.332/1.422	1150/1400	1520
In ₂ O ₃	Dip-coating	~2	86	1.332/1.422	1400/1650 950/1450	4068 TE 3559 TM
In ₂ O ₃	Sputtering	~2	70	1.332/1.422	999/1425	5680
SnO ₂	Dip-coating	~2.5	65	1.332/1.407	890/1420	7198
SnO ₂	Sputtering	~2.5	66	1.332/1.420	1100/1600	5390

5.1.2. Sensores.

Los refractómetros fabricados a lo largo de todos estos años poseen el potencial para el desarrollo de sensores aplicados en diferentes campos. Concretamente en este trabajo se ha presentado la aplicación de estos refractómetros como sensores de degradación de aceite, aplicado en el campo de las energías renovables, y como sensores de humedad.

Monitorización de la degradación de Aceite.

Para el desarrollo de esta aplicación se aprovecha el refractómetro fabricado sin realizarle ninguna modificación. Esto se debe a que el aceite lubricante varía su índice de refracción conforme el estado global del mismo se va deteriorando. Por ello, este trabajo se ha enfocado en:

- Caracterizar la respuesta de refractómetros fabricados con ITO, In_2O_3 y SnO_2 a variaciones de temperatura de los aceites lubricantes. Se ha demostrado que este tipo de refractómetros pueden realizar mediciones correctamente en los rangos de temperaturas de trabajo de las turbinas eólicas en este caso.
- Una vez comprobada la posibilidad de realizar medidas a temperatura de trabajo de estos lubricantes, se caracterizó la respuesta de los refractómetros con diferentes muestras de aceite en diferentes estados de degradación, obteniendo variaciones en los LMRs ligada a las horas de uso en turbina del lubricante.

La tabla 5.2 recopila los datos más relevantes de los sensores fabricados y caracterizados como se ha mencionado anteriormente. Cabe destacar que la respuesta de los sensores está íntimamente ligada a la sensibilidad del refractómetro, por lo que los refractómetros de SnO_2 son los que poseen mejores valores de sensibilidad tanto a variaciones de temperatura del lubricante, como a las variaciones asociadas a la degradación del aceite.

Tabla 5.2. Resumen de los sensores de monitorización de degradación de aceite lubricante fabricados con ITO, In₂O₃ y SnO₂

Material	Longitud de onda (nm)	Rango de detección (°C)	Sensibilidad (nm/°C)	Sensibilidad (nm/h)
ITO	760/780	45 - 75	0.43	0.15 * 10 ⁻³
In ₂ O ₃	810/870	25 - 100	0.67	0.20 * 10 ⁻³
	475/520		0.30	0.08 * 10 ⁻³
SnO ₂	1170/1240	45 - 75	2.2	0.27 * 10 ⁻³
	695/725		0.89	0.13 * 10 ⁻³

Sensores de humedad.

El objetivo de este apartado era comprobar la respuesta que presentan los dispositivos fabricados con los materiales estudiados frente a variaciones de la humedad relativa (RH) externa. Para ello se ha utilizado una cámara climática para generar dichas variaciones de RH y poder realizar la monitorización de la respuesta de los sensores.

Inicialmente, el principio de funcionamiento de los sensores de humedad para los refractómetros de ITO, In₂O₃ y SnO₂ también se basaba en la variación del índice de refracción externo en función de las variaciones de RH. Caso parecido ocurre con los refractómetros fabricados con PAH/PAA, a lo que hay que añadir el efecto de *swelling* que presenta este *thin film* ante variaciones de humedad.

Finalmente, los sensores fabricados con ITO+ PAH/PAA y In₂O₃+PAH/PAA aúnan ambos efectos, aprovechando las características de refractómetros de las capas inferiores de ITO y In₂O₃ y utilizando las variaciones del índice de refracción de la capa de PAH/PAA producidas por el efecto de *swelling*.

Tabla 5.3. Resumen de los sensores de humedad fabricados con ITO, In_2O_3 , SnO_2 , PAH/PAA, ITO+ PAH/PAA y In_2O_3 +PAH/PAA

Material	Longitud de onda (nm)	Rango de detección (%RH)	Sensibilidad (nm/%RH)
ITO	870/890	20 - 80	0.283
In_2O_3	965/980	20 - 80	0.133
	605/610		0.042
SnO_2	605/615	20 - 80	0.107
PAH/PAA	700/745	20 - 80	0.51 1° LMR
	530/540		0.1 2° LMR
ITO+ PAH/PAA	1430/1500	20 - 90	0.833
In_2O_3 + PAH/PAA	1450/1500	20 - 80	0.935 TE
	1000/1070		0.769 TM

La tabla 5.3 recoge un resumen de todos los datos obtenidos para los dispositivos fabricados y sus respuestas a las variaciones de RH% a las que han sido sometidos. Se puede destacar que aunando dos tipos de materiales como son el ITO + PAH/PAA o el In_2O_3 + PAH/PAA se ha mejorado la sensibilidad a la humedad frente a la respuesta de estos materiales por separado.

La mayor sensibilidad se ha obtenido con el recubrimiento de In_2O_3 + PAH/PAA, con un valor de 0.935 nm/%RH.

5.2. Conclusiones finales.

Observando una panorámica de los resultados obtenidos durante estos años, podemos concluir que se han alcanzado los objetivos iniciales de diseño, fabricación y caracterización de refractómetros basados en LMRs utilizando fibra óptica como sustrato.

Durante el desarrollo de esta tesis se ha presentado un estudio original sobre refractómetros de fibra óptica basados en LMRs, así como la implementación de aplicaciones concretas utilizando estos refractómetros.

Conclusiones sobre refractómetros:

- Es la primera vez que se realiza un estudio sobre dip-coating y sputtering, como técnicas de fabricación de *thin films* para la generación de resonancias asociadas a modos de pérdidas (LMRs).
- Se ha constatado por primera vez que la técnica de sputtering posee ventajas de simplicidad de proceso respecto al dip-coating, obteniendo *thin films* con similares características en las resonancias generadas.
- Se ha observado la aparición de LMRs en los espectros de las fibras ópticas depositadas con los materiales estudiados, siendo una novedad la utilización de *thin films* de óxido de indio y óxido de estaño para la generación de los LMRs
- Se han generado diversas contribuciones detallando el estudio sobre la relación existente entre la variación del espesor del film depositado y la localización de las resonancias generadas por este en el espectro óptico.
- Se ha podido observar por primera vez que en refractómetros fabricados con óxido de indio, su respuesta afecta a los dos modos de polarización de los LMR por separado y permite realizar así medidas con dos referencias.
- Se ha comprobado experimentalmente como aumentando el índice de refracción del material que genera los LMRs se consigue un aumento en la sensibilidad del dispositivo, llegando a obtener

sensibilidades de 8355 nm/RIU para el caso del refractómetro de SnO₂.

- Se ha confirmado experimentalmente como la sensibilidad de las resonancias decrece conforme aumenta el orden del LMR, siendo siempre el primer LMR el de más sensibilidad.

Se puede concluir diciendo que se ha realizado una caracterización de varios materiales generadores de LMRs que por sus cualidades los convierten en unos buenos candidatos para servir de base para la fabricación de sensores.

Conclusiones sobre aplicaciones de sensado:

- Se ha comprobado que los refractómetros fabricados responden a variaciones de temperatura de aceite, posibilitando la realización de este tipo de medidas.
- Los refractómetros utilizados también son sensibles a los cambios del índice de refracción de los lubricantes asociados a la degradación del mismo, aplicando estos dispositivos en una aplicación real nunca antes reportada. Se ha obtenido como mejor valor de sensibilidad $0.27 \cdot 10^{-3}$ nm/h para el caso del refractómetro de SnO₂
- Se ha presentado una comparación entre las respuestas de los diferentes refractómetros a variaciones de humedad, siendo la primera vez que se reporta el comportamiento de los refractómetros contruidos con *thin films* de Oxido de Indio y Oxido de estaño
- Completando el estudio sobre sensores de humedad, se han fabricado sensores utilizando los materiales anteriores y añadiendo una capa polimérica de PAH/PAA, comprobando que estos mejoran la respuesta de los materiales por separado, aumentando en el mejor de los casos hasta un valor de 0.935 nm/%RH obtenido con el recubrimiento de In₂O₃+ PAH/PAA.

En resumen, se han presentado dos casos concretos de aplicación de los refractómetros fabricados como sensores de degradación de aceite y sensores de humedad. Estos sensores poseen unas características prometedoras para su aplicación en condiciones reales, que demuestran el potencial que esta tecnología posee.

5.3. Conclusions.

Regarding the results obtained during these years, it can be concluded that the initial objectives of design, manufacture and characterization of refractometers based on LMRs that use the optical fiber as substrate have been reached.

An innovative study on optical fiber refractometers based on LMRs has been presented during the development of this thesis. Moreover, this work is completed with the implementation of real applications using these refractometers.

Refractometers remarks:

- A study about different manufacturing techniques of *thin films* for generating lossy modes resonances (LMRs) is reported for the first time.
- Compared to dip-coating, the sputtering technique has advantages such as the simplicity of the process.
- LMRs in the optical transmission spectra of optical fibers deposited with the studied materials have been observed. In addition, the utilization of indium oxide and tin oxide thin films for the generation of the LMRs is reported as an improvement with respect to other materials.
- The relationship between the thickness of the deposited films and the location in the optical spectrum of the resonances generated has been described for indium oxide and tin oxide thin films.
- The response of refractometers manufactured with indium oxide is different for the two polarization modes of the LMRs and, therefore, allows measurements with two references.
- It has been experimentally verified that if the refractive index of the material which generates the LMRs increases, the sensitivity of the device also increases. A sensitivity of 8355 nm / RIU has been reported for the SnO₂ refractometer.
- It has been confirmed experimentally that the sensitivity of the resonances decreases as the order of the LMR increases. Moreover,

the first LMR is always the most sensitive resonance for all the materials studied here.

It can be concluded that the characterization of several LMR generating materials has been performed. The properties of these devices make them as candidates to manufacture sensors.

Sensing applications remarks:

- It has been confirmed that the manufactured refractometers respond to oil temperature variations, making possible to carry out measurements under these conditions.
- The used refractometers are also sensitive to changes in the refractive index of the lubricants which are related to the degradation. This is the first report presented in the literature about the utilization of LMR-based devices for oil degradation monitoring. The best sensitivity value obtained is $0.27 \cdot 10^{-3} \text{ nm / h}$ in the case of the SnO_2 refractometer.
- In addition to this, the new refractometers fabricated have been exposed to relative humidity variations.
- The response of the different refractometers have been compared. It has been reported for the first time the experimental response of refractometers fabricated with thin films of indium oxide and tin oxide to moisture variations.
- Completing the study on humidity sensors, different devices have been fabricated using metal oxide thin films as LMR supporting layers and adding a PAH / PAA polymer layer as a sensitive overlay. These new sensors improve the response of the devices fabricated only with the metal-oxide thin films, increasing up to 0.935 nm / \% RH obtained with $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{PAH / PAA}$ coating.

In summary, two specific applications of refractometers fabricated as oil degradation sensors and humidity sensors have been presented. These sensors have promising characteristics for their application in real conditions, which demonstrate the potential of the technology of LMR.

5.4. Líneas futuras.

A la vista del trabajo realizado y los resultados obtenidos durante el desarrollo de la tesis, surgen diversas líneas posibles como continuación lógica de las investigaciones.

Primeramente, la búsqueda de materiales que cumplan las propiedades de generación de LMRs, y que a su vez posean un índice de refracción mayor que los presentados en este trabajo para desarrollar nuevos refractómetros. Como se ha visto, el incremento del valor del índice de refracción de la capa generadora de LMRs tiene relación con un incremento en la sensibilidad final del refractómetro.

Relativo a la respuesta de los refractómetros, estos se han caracterizado en un rango de índices de refracción comprendidos entre 1.332 y 1.470. El estudio del comportamiento de estos refractómetros con índices externos superiores y cercanos al índice de refracción de la fibra óptica puede tener gran interés.

Otro de los aspectos de interés en la generación de los LMRs es el sustrato utilizado para la transmisión de la luz. Por ello sería de interés la utilización de diferentes tipos de fibras como son las “*hollow core*” (HCF), fibras de cristal fotónico (PCF), *Long period gratings* (LPGs) o fibras de tipo D entre otras.

En un ámbito más relacionado con aplicaciones finales, la introducción de este tipo de dispositivos para la realización de mediciones de parámetros biomédicos tendría un especial impacto debido a las múltiples posibilidades. El uso de aptámeros o anticuerpos añadiría selectividad a las medidas con este tipo de dispositivos.

Finalmente, el desarrollo de este tipo de tecnología basada en LMRs tiene potencial para desarrollar un dispositivo interrogador óptico, creando un sistema estándar para la realización de medidas basadas en refractometría.

Referencias

A

- Aberle, Armin G. 2009. "Thin-Film Solar Cells." *Thin Solid Films* 517 (17): 4706–10. doi:10.1016/j.tsf.2009.03.056.
- Acharya, Somobrata, Jonathan P. Hill, and Katsuhiko Ariga. 2009. "Soft Langmuir-Blodgett Technique for Hard Nanomaterials." *Advanced Materials*. doi:10.1002/adma.200802648.
- Agrawal, Govind P. 2006. "Nonlinear Fiber Optics." *Nonlinear Fiber Optics*, 368–423. doi:10.1016/B978-012369516-1/50010-8.
- Alam, M.Z., I. De Leon, and R.W. Boyd. 2016. "Large Optical Nonlinearity of Indium Tin Oxide in Its Epsilon-near-Zero Region." *Science* 352 (6287): 795–97. doi:10.1126/science.aae0330.
- Anker, J.N., W.P. Hall, O. Lyandres, N.C. Shah, J. Zhao, and R.P. Van Duyne. 2008. "Biosensing with Plasmonic Nanosensors." *Nature Materials* 7 (6). doi:10.1038/nmat2162.
- Arregui, F.J., Y. Liu, I.R. Matias, and R.O. Claus. 1999. "Optical Fiber Humidity Sensor Using a Nano Fabry-Perot Cavity Formed by the Ionic Self-Assembly Method." *Sensors and Actuators, B: Chemical* 59 (1). doi:10.1016/S0925-4005(99)00232-4.
- Arregui, F J, I R Matias, K L Cooper, and R O Claus. 2002. "Simultaneous Measurement of Humidity and Temperature by Combining a Reflective Intensity-Based Optical Fiber Sensor and a Fiber Bragg Grating." *IEEE Sensors Journal*. doi:10.1109/JSEN.2002.804577.
- Arregui, F J, I R Matias, Y Liu, K M Lenahan, and R O Claus. 1999. "Optical Fiber Nanometer-Scale Fabry-Perot Interferometer Formed by the Ionic Self-Assembly Monolayer Process." *OPTICS LETTERS* 24 (9): 596–98. doi:10.1364/OL.24.000596.
- Arregui, Francisco J., ed. 2009. *Sensors Based on Nanostructured Materials*. Springer US. doi:10.1007/978-0-387-77753-5.
- Arregui, Francisco J., Ignacio R. Matias, Javier Goicoechea, and Ignacio Del Villar. 2009. "Optical Fiber Sensors Based on Nanostructured Coatings."

In *Sensors Based on Nanostructured Materials*, 275–301. doi:10.1007/978-0-387-77753-5_9.

Arya, Sunil K., Shibu Saha, Jaime E. Ramirez-Vick, Vinay Gupta, Shekhar Bhansali, and Surinder P. Singh. 2012. “Recent Advances in ZnO Nanostructures and Thin Films for Biosensor Applications: Review.” *Analytica Chimica Acta* 737: 1–21. doi:10.1016/j.aca.2012.05.048.

Asatekin, Ayse, Miles C. Barr, Salmaan H. Baxamusa, K. K S Lau, Wyatt Tenhaeff, Jingjing Xu, and Karen K. Gleason. 2010. “Designing Polymer Surfaces via Vapor Deposition.” *Materials Today*. doi:10.1016/S1369-7021(10)70081-X.

B

Bariáin, C., I.R. Matías, F.J. Arregui, and M. López-Amo. 2000. “Optical Fiber Humidity Sensor Based on a Tapered Fiber Coated with Agarose Gel.” *Sensors and Actuators, B: Chemical* 69 (1). doi:10.1016/S0925-4005(00)00524-4.

Bariáin, C., I.R. Matías, I. Romeo, J. Garrido, and M. Laguna. 2000. “Detection of Volatile Organic Compound Vapors by Using a Vapochromic Material on a Tapered Optical Fiber.” *Applied Physics Letters* 77 (15).

Batchman, T E, and G M McWright. 1982. “Mode Coupling Between Dielectric and Semiconductor Planar Waveguides.” *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*. doi:10.1109/TMTT.1982.1131108.

Behrisch, R. 1981. “Sputtering by Particle Bombardment.” *Topics in Applied Physics* 110: chapter 4, p 145. doi:10.1007/978-3-540-44502-9.

Berini, Pierre. 2009. “Long-Range Surface Plasmon Polaritons.” *Adv. Opt. Photon.* 1 (3): 484–588. doi:10.1364/AOP.1.000484.

Bravo, Javier, Ignacio R. Matías, Ignacio Del Villar, Jesús M. Corres, and Francisco J. Arregui. 2006. “Nanofilms on Hollow Core Fiber-Based Structures: An Optical Study.” *Journal of Lightwave Technology* 24 (5): 2100–2107. doi:10.1109/JLT.2006.872307.

Brinker, C. J., A. J. Hurd, P. R. Schunk, G. C. Frye, and C. S. Ashley. 1992. “Review of Sol-Gel Thin Film Formation.” *Journal of Non-Crystalline Solids*. doi:10.1016/S0022-3093(05)80653-2.

C

Cao, Chunlan, Chenguo Hu, Xue Wang, Shuxia Wang, Yongshu Tian, and Hulin Zhang. 2011. “UV Sensor Based on TiO₂ Nanorod Arrays on FTO

- Thin Film.” *Sensors and Actuators B: Chemical* 156 (1): 114–19. doi:10.1016/j.snb.2011.03.080.
- Cao, Jie, Minh Hiue Tu, Tong Sun, and Kenneth T V Grattan. 2013. “Wavelength-Based Localized Surface Plasmon Resonance Optical Fiber Biosensor.” *Sensors and Actuators, B: Chemical* 181: 611–19. doi:10.1016/j.snb.2013.02.052.
- Castellano, Joseph a. 1992. *Handbook of Display Technology. Handbook of Display Technology*. doi:10.1016/B978-0-08-091724-5.50018-9.
- Chandler, David. 2005. “Interfaces and the Driving Force of Hydrophobic Assembly.” *Nature* 437 (7059): 640–47. doi:10.1038/nature04162.
- Cho, N. I., H. G. Nam, K. H. Cha, K. H. Lee, and S. J. Noh. 2006. “Fabrication of Silicon PIN Diode as Proton Energy Detector.” In *Current Applied Physics*, 6:239–42. doi:10.1016/j.cap.2005.07.048.
- Corres, J.M., F.J. Arregui, and I.R. Matías. 2007. “Sensitivity Optimization of Tapered Optical Fiber Humidity Sensors by Means of Tuning the Thickness of Nanostructured Sensitive Coatings.” *Sensors and Actuators, B: Chemical* 122 (2). doi:10.1016/j.snb.2006.06.008.
- Corres, Jesus M., Ignacio Del Villar, Ignacio R. Matias, and Francisco J. Arregui. 2008. “Two-Layer Nanocoatings in Long-Period Fiber Gratings for Improved Sensitivity of Humidity Sensors.” *IEEE Transactions on Nanotechnology* 7 (4): 394–400. doi:10.1109/TNANO.2008.926337.
- Cusano, A., P. Pilla, A. Iadicicco, L. Contessa, S. Campopiano, A. Cutolo, and M. Giordano. 2005. “Optical Chemo-Sensor Based on Long Period Gratings and Ultrathin Sensitive Polymer Films for Water Monitoring.” In *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*. Vol. 5952. doi:10.1117/12.622720.

D

- Decher, Gero. 1997. “Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites.” *Science* 277 (5330): 1232–37. doi:10.1126/science.277.5330.1232.
- Del Villar, I., C.R. Zamarreño, M. Hernaez, P. Sanchez, F.J. Arregui, and I.R. Matias. 2015. “Generation of Surface Plasmon Resonance and Lossy Mode Resonance by Thermal Treatment of ITO Thin-Films.” *Optics & Laser Technology* 69: 1–7. doi:10.1016/j.optlastec.2014.12.012.
- Del Villar, Ignacio, Francisco J. Arregui, Carlos R. Zamarreño, Jesus M. Corres, Candido Barriain, Javier Goicoechea, Cesar Elosua, et al. 2017. “Optical Sensors Based on Lossy-Mode Resonances.” *Sensors and Actuators B:*

- Chemical* 240: 174–85. doi:10.1016/j.snb.2016.08.126.
- Del Villar, Ignacio, Miguel Hernaez, Carlos R. Zamarreño, Pedro Sánchez, Carlos Fernández-Valdivielso, Francisco J. Arregui, and Ignacio R. Matias. 2012. “Design Rules for Lossy Mode Resonance Based Sensors.” *Applied Optics* 51 (19): 4298. doi:10.1364/AO.51.004298.
- Del Villar, Ignacio, Ignacio R. Matías, Francisco J. Arregui, and Richard O. Claus. 2005. “Fiber-Optic Hydrogen Peroxide Nanosensor.” *IEEE Sensors Journal* 5 (3): 365–70. doi:10.1109/JSEN.2005.846182.
- Del Villar, Ignacio, Carlos R. Zamarreño, Miguel Hernaez, Francisco J. Arregui, and Ignacio R. Matias. 2010. “Lossy Mode Resonance Generation with Indium-Tin-Oxide-Coated Optical Fibers for Sensing Applications.” *Journal of Lightwave Technology* 28 (1): 111–17. doi:10.1109/JLT.2009.2036580.
- Dhankhar, Meena, Om Pal Singh, and V. N. Singh. 2014. “Physical Principles of Losses in Thin Film Solar Cells and Efficiency Enhancement Methods.” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. doi:10.1016/j.rser.2014.07.163.
- Diez, Antonio, Miguel V. Andrés, and José L. Cruz. 2001. “In-Line Fiber-Optic Sensors Based on the Excitation of Surface Plasma Modes in Metal-Coated Tapered Fibers.” *Sensors and Actuators, B: Chemical* 73 (2–3): 95–99. doi:10.1016/S0925-4005(00)00649-3.
- Domash, L.H. 2004. “Thin Films Sing a New Tune.” *Photonics Spectra*.
- Donley, Carrie, Darren Dunphy, David Paine, Chet Carter, Ken Nebesny, Paul Lee, Dana Alloway, and Neal R. Armstrong. 2002. “Characterization of Indium-Tin Oxide Interfaces Using X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Redox Processes of a Chemisorbed Probe Molecule: Effect of Surface Pretreatment Conditions.” *Langmuir* 18 (2): 450–57. doi:10.1021/la011101t.

E

- Estevez, M. Carmen, Marinus A. Otte, Borja Sepulveda, and Laura M. Lechuga. 2014. “Trends and Challenges of Refractometric Nanoplasmonic Biosensors: A Review.” *Analytica Chimica Acta*. doi:10.1016/j.aca.2013.10.048.

F

- Faist, J., F. Capasso, D.L. Sivco, C. Sirtori, A.L. Hutchinson, and A.Y. Cho. 1994. “Quantum Cascade Laser.” *Science* 264 (5158).

- Fernández-Valdivielso, C., I.R. Matías, and F.J. Arregui. 2002. "Simultaneous Measurement of Strain and Temperature Using a Fiber Bragg Grating and a Thermochromic Material." *Sensors and Actuators A: Physical* 101 (1–2): 107–16. doi:10.1016/S0924-4247(02)00188-7.
- Feynman, R. P. 1992. "There's Plenty of Room at the Bottom." *Journal of Microelectromechanical Systems*. doi:10.1109/84.128057.
- Fujishima, Akira, Xintong Zhang, and Donald A. Tryk. 2008. "TiO₂ Photocatalysis and Related Surface Phenomena." *Surface Science Reports*. doi:10.1016/j.surfrep.2008.10.001.

G

- Gates, Byron D., Qiaobing Xu, Michael Stewart, Declan Ryan, C. Grant Willson, and George M. Whitesides. 2005. "New Approaches to Nanofabrication: Molding, Printing, and Other Techniques." *Chemical Reviews*. doi:10.1021/cr030076o.
- Giannini, Vincenzo, Y Zhang, M Forcales, and J Gómez Rivas. 2008. "Long-Range Surface Polaritons in Ultra-Thin Films of Silicon." *Opt. Express* 16 (24): 19674–85. doi:10.1364/OE.16.019674.
- Government, NTSC of the USA. 2004. "The National Nanotechnology Initiative. Strategic Plan."
- Gupta, B.D., and A.K. Sharma. 2005. "Sensitivity Evaluation of a Multi-Layered Surface Plasmon Resonance-Based Fiber Optic Sensor: A Theoretical Study." *Sensors and Actuators, B: Chemical* 107 (1 SPEC. IS). doi:10.1016/j.snb.2004.08.030.
- Gupta, B.D., and R.K. Verma. 2009. "Surface Plasmon Resonance-Based Fiber Optic Sensors: Principle, Probe Designs, and Some Applications." *Journal of Sensors* 2009. doi:10.1155/2009/979761.
- Gusarov, A., A. Fernandez Fernandez, S. Vasiliev, O. Medvedkov, M. Blondel, and F. Berghmans. 2002. "Effect of Gamma-Neutron Nuclear Reactor Radiation on the Properties of Bragg Gratings Written in Photosensitive Ge-Doped Optical Fiber." *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 187 (1): 79–86. doi:10.1016/S0168-583X(01)00829-1.

H

- Hall, David B, Patrick Underhill, and John M Torkelson. 1998. "Spin Coating of Thin and Ultrathin Polymer Films." *Polymer Engineering and Science* 38 (12): 2039–45. doi:10.1002/pen.10373.

- Hamberg, I., A. Hjortsberg, and C. G. Granqvist. 1982. "High Quality Transparent Heat Reflectors of Reactively Evaporated Indium Tin Oxide." *Applied Physics Letters* 40 (5): 362–64. doi:10.1063/1.93103.
- Hemissi, M, H Amardjia-Adnani, and J C Plenet. 2009. "Titanium Oxide Thin Layers Deposited by Dip-Coating Method: Their Optical and Structural Properties." *Curr. Appl Phys.* 9 (4): 717–21. <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6W7T-4SYCPW4-1/2/7d5ebec55af35fd45b009e3dd1874093>.
- Hernáez, M., I.D. Villar, C.R. Zamarreño, F.J. Arregui, and I.R. Matias. 2010. "Optical Fiber Refractometers Based on Lossy Mode Resonances Supported by TiO₂ Coatings." *Applied Optics* 49 (20). doi:10.1364/AO.49.003980.
- Homola, J. 2003. "Present and Future of Surface Plasmon Resonance Biosensors." *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 377 (3). doi:10.1007/s00216-003-2101-0.
- Homola, J, and M Piliarik. 2006. *Surface Plasmon Resonance (SPR) Sensors. Surface Plasmon Resonance Based Sensors*. doi:10.1007/b100321.

I

- Iost, Rodrigo M., and Frank N. Crespilho. 2012. "Layer-by-Layer Self-Assembly and Electrochemistry: Applications in Biosensing and Bioelectronics." *Biosensors and Bioelectronics*. doi:10.1016/j.bios.2011.10.040.
- Ishaq, I., S.W. James, G.J. Ashwell, and R.P. Tatam. 2005. "Cascaded Long Period Gratings with Nano-Structured Coatings." In *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*. Vol. 5855 PART. doi:10.1117/12.624270.
- Itoh, Tadatsugu. 1989. *Ion Beam Assisted Film Growth*. Elsevier.

J

- Jorgenson, R.C., and S.S. Yee. 1993. "A Fiber-Optic Chemical Sensor Based on Surface Plasmon Resonance." *Sensors and Actuators B: Chemical* 12 (3): 213–20. doi:10.1016/0925-4005(93)80021-3.
- Jorgenson, R C, and S S Yee. 1994. "CONTROL OF THE DYNAMIC-RANGE AND SENSITIVITY OF A SURFACE-PLASMON RESONANCE BASED FIBER OPTIC SENSOR." *Sensors and Actuators a-Physical* 43 (1–3): 44–48. doi:10.1016/0924-4247(93)00661-m.

- Jorgenson, R C, S S Yee, K K Chittur, and L W Burgess. 1990. "In-Situ Characterization Of Adsorbed Protein Films Using Surface Plasmon Resonance." *Engineering in Medicine and Biology Society, 1990., Proceedings of the Twelfth Annual International Conference of the IEEE*. doi:10.1109/IEMBS.1990.691154.
- Jorgenson, Ralph C., Chuck Jung, Sinclair S. Yee, and Lloyd W. Burgess. 1993. "Multi-Wavelength Surface Plasmon Resonance as an Optical Sensor for Characterizing the Complex Refractive Indices of Chemical Samples." *Sensors and Actuators B: Chemical* 14 (1). Elsevier: 721–22. doi:10.1016/0925-4005(93)85158-7.
- Jung, Y., S. Kim, D. Lee, and K. Oh. 2006. "Compact Three Segmented Multimode Fibre Modal Interferometer for High Sensitivity Refractive-Index Measurement." *Measurement Science and Technology* 17 (5). doi:10.1088/0957-0233/17/5/S32.

K

- Kang, Y., H. Ruan, Y. Wang, F.J. Arregui, I.R. Matias, and R.O. Claus. 2006. "Nanostructured Optical Fibre Sensors for Breathing Airflow Monitoring." *Measurement Science and Technology* 17 (5). doi:10.1088/0957-0233/17/5/S44.
- Kaur, Davinder, V. K. Sharma, and A. Kapoor. 2014. "High Sensitivity Lossy Mode Resonance Sensors." *Sensors and Actuators, B: Chemical* 198: 366–76. doi:10.1016/j.snb.2014.03.058.
- Kaur, M., Niranjana S. Ramgir, U. K. Gautam, S. Kailasa Ganapathi, S. Bhattacharya, N. Datta, V. Saxena, A. K. Debnath, D. K. Aswal, and S. K. Gupta. 2014. "H₂S Sensors Based on SnO₂ Films: RGTO Verses RF Sputtering." *Materials Chemistry and Physics* 147 (3): 707–14. doi:10.1016/j.matchemphys.2014.06.010.
- Kelly, K.L., E. Coronado, L.L. Zhao, and G.C. Schatz. 2003. "The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment." *Journal of Physical Chemistry B* 107 (3). doi:10.1021/jp026731y.
- Kingshott, P, G Andersson, S L McArthur, and H J Griesser. 2011. "Surface Modification and Chemical Surface Analysis of Biomaterials." *Current Opinion in Chemical Biology* 15 (5): 667–76. doi:10.1016/j.cbpa.2011.07.012.
- Konry, Tania, and Robert S. Marks. 2005. "Physico-Chemical Studies of Indium Tin Oxide-Coated Fiber Optic Biosensors." *Thin Solid Films* 492 (1): 313–21. doi:10.1016/j.tsf.2005.07.049.

L

- Larrión, B., M. Hernáez, F.J. Arregui, J. Goicoechea, J. Bravo, and I.R. Matías. 2009. "Photonic Crystal Fiber Temperature Sensor Based on Quantum Dot Nanocoatings." *Journal of Sensors* 2009. doi:10.1155/2009/932471.
- Laux, S., N. Kaiser, A. Zöller, R. Götzelmann, H. Lauth, and H. Bernitzki. 1998. "Room-Temperature Deposition of Indium Tin Oxide Thin Films with Plasma Ion-Assisted Evaporation." *Thin Solid Films* 335 (1–2): 1–5. doi:10.1016/S0040-6090(98)00861-X.
- Lechuga, Laura M. 2000. "Optical Sensors Based on Evanescent Field Sensing Part II. Integrated Optical Sensors." Sociedad Española de Química Analítica. <https://digital.csic.es/handle/10261/43127>.
- LEE, YOUNGBIN, and JONG-HYUN AHN. 2013. "Graphene-Based Transparent Conductive Films." *Nano* 8 (3): 1330001(16 pages). doi:10.1142/S1793292013300016.
- Lukowiak, Anna, and Wieslaw Strek. 2009. "Sensing Abilities of Materials Prepared by Sol-Gel Technology." *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 50 (2): 201–15. doi:10.1007/s10971-009-1952-z.

M

- Mahan, John E. 2000. *Physical Vapor Deposition of Thin Films. Physical Vapor Deposition of Thin Films, by John E. Mahan, Pp. 336. ISBN 0-471-33001-9. Wiley-VCH, January 2000.*
- Marciniak, M, J Grzegorzewski, and M Szustakowski. 1993. "Analysis of Lossy Mode Cut-off Conditions in Planar Waveguides with Semiconductor Guiding Layer." *IEE Proceedings J - Optoelectronics*. doi:10.1049/ip-j.1993.0040.
- Mardare, Diana, and Peter Hones. 1999. "Optical Dispersion Analysis of TiO₂ Thin Films Based on Variable-Angle Spectroscopic Ellipsometry Measurements." *Materials Science and Engineering B* 68 (1): 42–47.
- Martinu, L., O. Zabeida, and J.E. Klemberg-Sapieha. 2010. *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings. Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*. doi:10.1016/B978-0-8155-2031-3.00011-9.
- Mathew, J., Y. Semenova, G. Rajan, P. Wang, and G. Farrell. 2011. "Improving the Sensitivity of a Humidity Sensor Based on Fiber Bend Coated with a Hygroscopic Coating." *Optics and Laser Technology* 43 (7). doi:10.1016/j.optlastec.2011.03.028.

Matias, I. R., F. J. Arregui, and R. O. Claus. 2006. *Optical Fiber Sensors*. New York (USA): American Scientific Publishers.

Meeten, G.H., and A.N. North. 1991. "Refractive Index Measurement of Turbid Colloidal Fluids by Transmission near the Critical Angle." *Measurement Science and Technology* 2 (5). doi:10.1088/0957-0233/2/5/005.

O

Oh, K., S. Choi, Y. Jung, and J.W. Lee. 2005. "Novel Hollow Optical Fibers and Their Applications in Photonic Devices for Optical Communications." *Journal of Lightwave Technology* 23 (2). doi:10.1109/JLT.2004.842307.

OPTI, Fundación. 2008. "Aplicaciones Industriales de Las Nanotecnologías En España En El Horizonte 2020."

Ota, R., S. Seki, M. Ogawa, T. Nishide, A. Shida, M. Ide, and Y. Sawada. 2002. "Fabrication of Indium-Tin-Oxide Films by Dip Coating Process Using Ethanol Solution of Chlorides and Surfactants." In *Thin Solid Films*, 411:42–45. doi:10.1016/S0040-6090(02)00171-2.

P

Patel, N. G., P. D. Patel, and V. S. Vaishnav. 2003. "Indium Tin Oxide (ITO) Thin Film Gas Sensor for Detection of Methanol at Room Temperature." *Sensors and Actuators, B: Chemical* 96 (1–2): 180–89. doi:10.1016/S0925-4005(03)00524-0.

Pauling, L.C. 1988. *Chemical Kinetics*. Dover Publications.

Piliarik, Marek, and Ji í Homola. 2009. "Surface Plasmon Resonance (SPR) Sensors: Approaching Their Limits?" *Opt. Express* 17 (19): 16505–17. doi:10.1364/OE.17.016505.

Pulker, Hans K. 1984. *COATINGS ON GLASS. Thin Films Science and Technology*.

R

Radeva, E, V Georgiev, L Spassov, N Koprinarov, and St Kanev. 1997. "Humidity Adsorptive Properties of Thin Fullerene Layers Studied by Means of Quartz Micro-Balance." *Sensors and Actuators B: Chemical* 42 (1): 11–13. doi:10.1016/S0925-4005(97)80306-1.

Rahman, Mohammed M., Aslam Jamal, Sher Bahadar Khan, and M. Faisal. 2011. "Highly Sensitive Ethanol Chemical Sensor Based on Ni-Doped SnO₂ Nanostructure Materials." *Biosensors and Bioelectronics* 28 (1):

127–34. doi:10.1016/j.bios.2011.07.024.

Razansky, D., P. D. Einziger, and D. R. Adam. 2005. “Broadband Absorption Spectroscopy via Excitation of Lossy Resonance Modes in Thin Films.” *Physical Review Letters* 95 (1). doi:10.1103/PhysRevLett.95.018101.

Rhodes, C., M. Cerruti, A. Efremenko, M. Losego, D. E. Aspnes, J. P. Maria, and S. Franzen. 2008. “Dependence of Plasmon Polaritons on the Thickness of Indium Tin Oxide Thin Films.” *Journal of Applied Physics* 103 (9). doi:10.1063/1.2908862.

Roelands, C.J.A. 1966. “Correlational Aspects of the Viscosity-Temperature-Pressure Relationship of Lubricating Oils.” *Civil Engineering and Geosciences*.

S

Sadaoka, Y., M. Matsuguchi, and Y. Sakai. 1991. “Optical-Fibre and Quartz Oscillator Type Gas Sensors: Humidity Detection by Nafion® Film with Crystal Violet and Related Compounds.” *Sensors and Actuators A: Physical* 26 (1). Elsevier: 489–92. doi:10.1016/0924-4247(91)87038-5.

Sadrolhosseini, A., M. Moksini, W.M.M. Yunus, and Z.A. Talib. 2012. “Surface Plasmon Resonance Characterization of Virgin Coconut Oil Biodiesel: Detection of Iron Corrosion Using Polypyrrole Chitosan Sensing Layer.” *Sensors and Materials* 24 (5).

Schasfoort, R B M, and A J Tudos. 2008. “Handbook of Surface Plasmon Resonance.” *RSC Publishing* 240: xxi, 403 . doi:10.1039/9781847558220.

Shadaram, M., L. Espada, J. Martinez, and F. Garcia. 1998. “Modeling and Performance Evaluation of Ferrocene-Based Polymer Clad Tapered Optical Fiber Gas Sensors.” *Optical Engineering* 37 (4).

Sigmund, P. 1969. “Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets.” *Physical Review* 184 (2). doi:10.1103/PhysRev.184.383.

Silva, L.I.B., A.C. Freitas, T.A.P. Rocha-Santos, M.E. Pereira, and A.C. Duarte. 2011. “Breath Analysis by Optical Fiber Sensor for the Determination of Exhaled Organic Compounds with a View to Diagnostics.” *Talanta* 83 (5). doi:10.1016/j.talanta.2010.11.056.

Singh, Ankit K., and Suresh C. Sharma. 2014. “A Fixed Detector Kretschmann Configuration Optical System to Study Surface Plasmon Excitations.” *Optics and Laser Technology* 56: 256–62. doi:10.1016/j.optlastec.2013.08.004.

- Slavík, Radan, and Jiří Homola. 2007. "Ultrahigh Resolution Long Range Surface Plasmon-Based Sensor." *Sensors and Actuators, B: Chemical*. doi:10.1016/j.snb.2006.08.020.
- Snyder, A.W., and J. Love. 1983. *Optical Waveguide Theory*. Springer US. doi:10.1007/978-1-4613-2813-1.
- Socorro Leránóz, Abián Bentor. 2015. "Study and design of thin-film-deposited optical biosensing devices based on wavelength detection of resonances." <http://academica-e.unavarra.es/handle/2454/16736>.
- Song, Jooyoung, and Jyongsik Jang. 2014. "Antimicrobial Polymer Nanostructures: Synthetic Route, Mechanism of Action and Perspective." *Advances in Colloid and Interface Science*. doi:10.1016/j.cis.2013.11.007.
- Sreekanth, Kandammathe Valiyaveedu, Shuwen Zeng, Jingzhi Shang, Ken-Tye Yong, and Ting Yu. 2012. "Excitation of Surface Electromagnetic Waves in a Graphene-Based Bragg Grating." *Scientific Reports* 2: 737. doi:10.1038/srep00737.
- Synowicki, R A. 1998. "Spectroscopic Ellipsometry Characterization of Indium Tin Oxide Film Microstructure and Optical Constants." *Thin Solid Films* 313–314 (0): 394–97. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00853-5.

U

- Udagedara, Indika, Malin Premaratne, Ivan D Rukhlenko, Haroldo T Hattori, and Govind P Agrawal. 2009. "Unified Perfectly Matched Layer for Finite-Difference Time-Domain Modeling of Dispersive Optical Materials." *Optics Express* 17 (23): 21179–90. doi:10.1364/OE.17.021179.

V

- Villar, I Del, C R Zamarreño, P Sanchez, M Hernaez, C F Valdivielso, F J Arregui, and I R Matias. 2010. "Generation of Lossy Mode Resonances by Deposition of High-Refractive-Index Coatings on Uncladded Multimode Optical Fibers." *Journal of Optics* 12 (9): 95503. doi:10.1088/2040-8978/12/9/095503.

W

- Wolfbeis, O.S. 1987. "Fibre-Optic Sensors in Biomedical Sciences." *Pure and Applied Chemistry*. doi:10.1351/pac198759050663.
- Wooten, F. (Frederick). 1972. *Optical Properties of Solids*. Academic Press.

Y

- Yang, F, and J R Sambles. 1997. "Determination of the Optical Permittivity and Thickness of Absorbing Films Using Long Range Modes." *Journal of Modern Optics* 44 (6). Taylor & Francis: 1155–63. doi:10.1080/09500349708230726.
- Yang, Y., X. W. Sun, B. J. Chen, C. X. Xu, T. P. Chen, C. Q. Sun, B. K. Tay, and Z. Sun. 2006. "Refractive Indices of Textured Indium Tin Oxide and Zinc Oxide Thin Films." *Thin Solid Films* 510 (1–2): 95–101. doi:10.1016/j.tsf.2005.12.265.
- Yeo, T. L., T. Sun, and K. T V Grattan. 2008. "Fibre-Optic Sensor Technologies for Humidity and Moisture Measurement." *Sensors and Actuators, A: Physical*. doi:10.1016/j.sna.2008.01.017.

Z

- Zamarreño, C. R., J. Goicoechea, I. R. Matías, and F. J. Arregui. 2009. "Laterally Selective Adsorption of pH Sensing Coatings Based on Neutral Red by Means of the Electric Field Directed Layer-by-Layer Self Assembly Method." *Thin Solid Films* 517 (13): 3776–80. doi:10.1016/j.tsf.2008.12.055.
- Zamarreño, C. R., M. Hernáez, I. Del Villar, I. R. Matías, and F. J. Arregui. 2011. "Optical Fiber pH Sensor Based on Lossy-Mode Resonances by Means of Thin Polymeric Coatings." *Sensors and Actuators, B: Chemical* 155 (1): 290–97. doi:10.1016/j.snb.2010.12.037.

Publicaciones

Se presentan las contribuciones científicas originadas, tanto en revistas como en congresos internacionales, derivadas de las investigaciones realizadas y resultado del trabajo llevado a cabo durante la realización de la tesis.

Revistas Internacionales

- [ART. 1] I. Del Villar, C. R. Zamarreño, P. Sánchez, M. Hernaez, C. F. Valdivielso, F. J. Arregui and I. R. Matías, "Generation of lossy mode resonances by deposition of high-refractive-index coatings on uncladded multimode optical fibers," *Journal of Optics*, 12 (2010), 095503 (7pp), 2010.
- [ART. 2] C. R. Zamarreño, P. Sánchez, M. Hernaez, I. D. Villar, C. Fernandez-Valdivielso, I. R. Matías and F. J. Arregui, "Dual-peak resonance-based optical fiber refractometers," *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 22, pp. 1778-1780, 2010.
- [ART. 3] I. Del Villar, C. R. Zamarreño, P. Sanchez, M. Hernaez, C. F. Valdivielso, F. J. Arregui and I. R. Matias, "Generation of lossy mode resonances by deposition of high-refractive-index coatings on uncladded multimode optical fibers," *Journal of Instrumentation*, 12 (2010), 095503 (7pp), 2010.
- [ART. 4] C. R. Zamarreño, P. Sánchez, M. Hernáez, I. Del Villar, C. Fernández-Valdivielso, I. R. Matías, F. J. Arregui, "Sensing properties of Indium Oxide coated optical fiber devices based on Lossy Mode Resonances", *IEEE Sensors Journal*, vol. 12, pp. 151-155, 2011
- [ART. 5] P. Sánchez, C. R. Zamarreño, M. Hernáez, I. Del Villar, C. Fernández-Valdivielso, I. R. Matías, F. J. Arregui, "Lossy

- Mode Resonances towards the fabrication of optical fiber humidity sensors”, *Measurement Science and Technology*, vol. 26, 014002, 6 pp., 2012.
- [ART. 6] I. Del Villar, M. Hernaez, C.R. Zamarreño, P. Sanchez, C. Fernandez-Valdivielso, F.J. Arregui, I.R. Matias, “Design rules for Lossy Mode Resonance based sensors”, *Applied Optics*, vol. 51, n. 19, pp. 4298-4307, 2012.
- [ART. 7] P. Sánchez, C. R. Zamarreño, M. Hernández, I. Del Villar, C. Fernández-Valdivielso, I. R. Matías, F. J. Arregui, “Considerations for Lossy-Mode Resonance-Based Optical Fiber Sensor”, *IEEE Sensors Journal*, vol. 13, pp. 1167-1171, 2013.
- [ART. 8] P. Sánchez, C. R. Zamarreño, M. Hernández, I. Del Villar, C. Fernández-Valdivielso, I. R. Matías, F. J. Arregui, “Optical fiber refractometers based on Lossy Mode Resonances by means of SnO₂ sputtered coatings”, *Sensors and Actuators B*, vol. 202, pp. 154-159, 2014.
- [ART. 9] Del Villar, I., Zamarreño, C.R., Hernaez, M., Sanchez, P., Arregui, F.J., Matias, I.R. “Generation of Surface Plasmon Resonance and Lossy Mode Resonance by thermal treatment of ITO thin-films”, *Optics & Laser Technology*, volume 69, year 2014, pp. 1 - 7.
- [ART. 10] Ignacio Del Villar, Abian B. Socorro, Miguel Hernaez, Jesús M. Corres, Carlos R. Zamarreño, Pedro Sanchez, Francisco J. Arregui, and Ignacio R. Matias “Sensors Based on Thin-Film Coated Cladding Removed Multimode Optical Fiber and Single-Mode Multimode Single-Mode Fiber: A Comparative Study”, *Journal of Sensors*, Volume 2015 (2015), Article ID 763762, 7 pages.
- [ART. 11] P. Sanchez, D. Mendizabal, K. Gonzalez, C. R. Zamarreño, M. Hernaez, I. R. Matias, F. J. Arregui “Wind turbines lubricant gearbox degradation detection by means of a lossy mode resonance based optical fiber refractometer”, *Microsystem Technologies*, DOI 10.1007/s00542-015-2791-1.

- [ART. 12] V. Torres, M. Beruete, P. Sánchez and I. Del Villar, “ITO refractometer in the visible and near infrared via lossy mode and surface plasmon resonances with Kretschmann configuration”, *Appl. Phys. Lett.* 108, 043507 (2016); <http://dx.doi.org/10.1063/1.4941077>.
- [ART. 13] Pedro Sánchez, Carlos R. Zamarreño, Francisco J. Arregui and Ignacio R. Matías “LMR-based optical fiber refractometers for oil degradation sensing applications in synthetic lubricant oils”, *Journal of Lightwave Technology* (2016); DOI 10.1109/JLT.2016.2562701.
- [ART. 14] Ignacio Del Villar, Francisco J. Arregui, Carlos R. Zamarreno, Jesus M. Corres, Candido Barriain, Javier Goicoechea, Cesar Elosua, Miguel Hernaez, Pedro J. Rivero, Abian B. Socorro, Aitor Urrutia, Pedro Sanchez, Pablo Zubiate, Diego Lopez, Nerea De Acha, Joaquin Ascorbe, Ignacio R. Matias “Optical sensors based on lossy-mode resonances”, *Sensors and Actuators B*, vol., pp 174-185, 2017, DOI 10.1016/j.snb.2016.08.126.
- [ART. 15] Francisco J. Arregui, Carlos R. Zamarreno, Jesus M., Pedro Sanchez, Pablo Zubiate, Ignacio R. Matias “High sensitive and selective C-reactive protein detection by means of lossy mode resonance based optical fiber devices”, *Biosensors and Bioelectronics* vol 93, pp 176–181, DOI 10.1016/j.bios.2016.09.020

Capítulos de Libros

- [CAP 1] Carlos R. Zamarreño, Abian B. Socorro, Pedro Sánchez, Ignacio R. Matias, and Francisco J. Arregui, "Fiber-Optic Biosensors", *Encyclopedia of Optical Engineering*. (2015). Taylor & Francis. <http://doi.org/10.1081/E-EOE> (2015),

Congresos internacionales

- [CON_I 1] C. R. Zamarreño, I. Del Villar, P. Sanchez, M. Hernaez, C. Fernandez, I. R. Matias and F. J. Arregui, "Lossy-mode resonance based refractometers by means of indium oxide coatings fabricated onto optical fibers," en *4th EWOFs*, Oporto (Portugal), 2010.
- [CON_I 2] C. R. Zamarreño, P. Sanchez, M. Hernaez, I. Del Villar, C. Fernandez-Valdivielso, I. R. Matias and F. J. Arregui, "LMR-based optical fiber refractometers based on transparent conducting and semiconducting oxide coatings: A comparative study," en *WSOF 2010*, Oaxaca (Mexico), 2010.
- [CON_I 3] C. R. Zamarreño, M. Hernaez, P. Sanchez, I. Del Villar, I. R. Matias and F. J. Arregui, "Optical fiber humidity sensors based on Lossy Mode Resonances supported by TiO₂/PSS coatings," en *Eurosenors XXV*, Atenas (Grecia), 2011.
- [CON_I 4] Francisco J. Arregui, Ignacio R. Matías, Jesús M. Corres, Ignacio Del Villar, Javier Goicoechea, Carlos Ruiz-Zamarreño, César Elosúa, Miguel Hernández, Pedro J. Rivero, Aitor Urrutia, Abián B. Socorro, Pedro Sánchez Zabala, Ion Vidondo, Luis Razquin, Joaquín Ascorbe, "Optical fiber sensors based on Lossy Mode Resonance", en *CMC2-IBERNAM*, Marsella (Francia), 2012.
- [CON_I 5] P. Sánchez, C. R. Zamarreño, M. Hernaez, I. Del Villar, I. R. Matias and F. J. Arregui, "SnO₂ based optical fiber refractometers", en *OFS-22*, Beijing (China), 2012.
- [CON_I 6] P. Sanchez, C.R. Zamarreño, M. Hernaez, I. del Villar, I.R. Matias and F.J. Arregui, "Humidity sensor fabricated by deposition of SnO₂ layers onto optical fibers", en *5th EWOFs*, Cracovia (Polonia), 2013.
- [CON_I 7] Francisco J. Arregui, Ignacio Del Villar, Jesus M. Corres, Javier Goicoechea, Carlos R. Zamarreño, Cesar Elosua, Miguel Hernaez, Pedro J. Rivero, Abian B. Socorro, Aitor Urrutia,

- Pedro Sanchez, Pablo Zubiarte, Diego Lopez, Nerea De Acha, Ignacio R. Matias, "Fiber-optic lossy mode resonance sensors", en *Transducers-Euroensors XXVII*, Brescia (Italia), 2014.
- [CON_I 8] Ignacio Del Villar, Abian B. Socorro, Miguel Hernaez, Jesús M. Corres, Carlos R. Zamarreño, Pedro Sanchez, Francisco J. Arregui, Ignacio R. Matias, "Optimization of thin film coated optical fiber sensors without gratings", en *20th IMEKO*, Benevento (Italia), 2014.
- [CON_I 9] P. Sánchez, C.R. Zamarreño, M. Hernaez, I.R. Matías, F.J. Arregui, "Exhaled breath optical fiber sensor based on LMR for respiration monitoring", en *IEEE Sensors2014*, Valencia (España), 2014.
- [CON_I 10] Pedro Sánchez, Carlos R. Zamarreño, Miguel Hernaez, Ignacio R. Matías, Francisco J. Arregui, "Optical fiber refractometers based on lossy mode resonances", en *IBERNAM-CMC2 2014*, Bilbao (España), 2014.
- [CON_I 11] I.R. Matías, F.J. Arregui, I. Del Villar, J.M. Corres, J. Goicoechea, C.R. Zamarreño, C. Elosua, M. Hernaez, P.J. Rivero, A.B. Socorro, A Urrutia, P. Sanchez, P. Zubiarte, D. Lopez, N. De Acha, "Fiber optic sensors based on lossy mode resonances", en, *LAOP 2014*, Cancun (Mexico), 2014.
- [CON_I 12] P. Sanchez, K. Gonzalez, C. R. Zamarreño, M. Hernaez, I. R. Matias, F. J. Arregui, "High-sensitive lossy mode resonance-based optical fiber refractometers by means of sputtered indium oxide thin-films", en *Spie-Microtechnologies 2015*, Barcelona (España), 2015.
- [CON_I 13] Ignacio Del Villar, Francisco J. Arregui, Jesús M. Corres, Cándido Bariain, Javier Goicoechea, Carlos R. Zamarreño, Cesar Elosua, Miguel Hernaez, Pedro J. Rivero, Abian B. Socorro, Aitor Urrutia, Pedro Sánchez, Pablo Zubiarte, Diego López, Nerea De Acha, Joaquín Ascorbe, and Ignacio R. Matias, "Nanocoated Optical Fibre for Lossy Mode Resonance (LMR) Sensors and Filters", en *ICTON 2015*, Budapest (Hungria), 2015.

- [CON_I 14] P. Sánchez, D. Mendizabal, C. R. Zamarreño, I. R. Matias and F. J. Arregui, "Indium-Tin-Oxide-Coated optical fibers for temperature-viscosity sensing applications in synthetic lubricant oils", en *OFS24*, Curitiba (Brasil), 2015.
- [CON_I 15] P. Sánchez, P. Zubiate, F.J. Munoz, F.J. Arregui, I.R. Matias, C.R. Zamarreño, "Lossy mode resonance-based aptasensor for CRP detection", *Biosensors 2016*, Goteborg (Suecia), 2016.
- [CON_I 16] Carlos Ruiz Zamarreño, Pablo Zubiate, Pedro Sanchez, Ignacio Raul Matias, "Single Strand DNA Detection by Means of Lossy Mode Resonance-Based Optical Fiber Devices", *IEEE Sensors 2016*, Orlando (USA), 2016.
- [CON_I 17] P. Zubiate, C. R. Zamarreño, P. Sánchez, I.R. Matias, F.J. Arregui "Lossy Mode Resonances biosensor for the detection of C-reactive protein" *APOS 2016 Shanghai* (China).
- [CON_I 18] C. Elosua, F. J. Arregui, I. Del Villar, C. R. Zamarreño, J. M. Corres, C. Barriain, J. Goicoechea, M. Hernaez, P. J. Rivero, A. B. Socorro, A. Urrutia, P. Sánchez, P. Zubiate, D. Lopez, N. De Acha, J. Ascorbe, A. Ozcariz, I. R. Matias "Micro and Nano structured Coatings for the Development of Optical Fibre Sensors" *6th IC-MAST 2016*, September 27-30, 2016, Athens, (Greece). Invited Talk.

Congresos nacionales

- [CON_N 1] Pedro Sánchez, Carlos R. Zamarreño, Cesar Elosua, Miguel Hernaez, Ignacio R. Matias, Francisco J. Arregui, "Tunable optical filter based on Lossy mode Resonance optical fiber refractometer", en *Ibernam 2013*, Badajoz (España), 2013.
- [CON_N 2] D. Mendizabal, P. Sánchez, C. R. Zamarreño, I. R. Matias and F. J. Arregui, "Indium-Tin-Oxide-Coated optical fibers for oil degradation sensing applications in synthetic lubricant oils", en *URSI 2015*, Pamplona (España) 2015.

- [CON_N 3] A. Ozcáriz, P. Sánchez, C. R. Zamarreño, I. R. Matías, F. J. Arregui, “Optical fiber sensor based on lossy mode resonances generated by cuprous oxide”, en *URSI 2015*, Pamplona (España) 2015.

Lista de Figuras

Fig. 1.1. Clasificación de métodos de deposición por vía húmeda y vía seca.	9
Fig. 1.2. Esquema de la ley de Snell y las condiciones para el régimen de reflexión total interna.	13
Fig. 1.3. Configuración de Kretschmann para obtener resonancias electromagnéticas. Insertado: sección transversal del set-up, para observar la influencia del medio en la propagación de la luz.	16
Fig. 1.4. Representación de los parámetros n, k para la generación de las resonancias electromagnéticas. El índice de refracción complejo está definido como $N=n+ki$ (Ignacio Del Villar et al. 2017).	18
Fig. 1.5. Índice de refracción complejo del modelo utilizado del TiO_2/PSS	24
Fig. 1.6. Índice de refracción complejo del modelo utilizado del PAH/PAA	26
Fig. 1.7. Índice de refracción complejo del modelo utilizado del ITO	27
Fig. 1.8. Índice de refracción complejo del modelo utilizado del In_2O_3	28
Fig. 1.9. Índice de refracción complejo del modelo utilizado del SnO_2	29
Fig. 1.10. Esquema del proceso de deposición de un <i>thin film</i> para una fibra óptica con el cladding eliminado.	30
Fig. 1.11. Forma de onda típica del LMR en función del incremento del grosor del <i>thin film</i> de PAH/PAA (Socorro Leránoz 2015).	31
Fig. 1.12. Montaje experimental utilizado para la caracterización de las resonancias y detalle de la región generadora de LMRs.	33
Fig. 1.13. (a) Esquema de propagación de la luz con un <i>thin film</i> depositado sobre una CRMMF, basado en la teoría de rayos. Campo eléctrico longitudinal distribuido a lo largo del área sensible para (b) 750 nm y (c) 1425 nm, respectivamente, simulado usando el modo teórico de FIMMWAVE® (Socorro Leránoz 2015).	34
Fig. 1.14. Fig.1.14 Datos numéricos obtenidos en las cross-section de las fibras CRMMF estudiadas (a) antes del comienzo del <i>thin film</i> , (b) en el centro del área depositada, lo que significa a $L = L_u/2 = 20$ mm y (c) antes de la	

entrada del detector, respectivamente. Simulaciones obtenidas para 750 y 1425 nm en FIMMWAVE® (Socorro Lerános 2015)..... 36

Fig. 1.15. Respuesta espectral obtenida en función del espesor de capa para (columna Izquierda) un *thin film* de alto índice de refracción y (columna derecha) un *thin film* de bajo índice de refracción depositados sobre una CRMMF (el índice de refracción externo es 1.321): (a) teórico, (b) experimental (Ignacio Del Villar et al. 2012). 39

Fig. 1.16. Espectros en transmisión para dos espesores diferentes (333 y 1165 nm) de recubrimientos de TiO₂/PSS sobre CRMMF (el índice de refracción externo es 1.321): (a) teórico, (b) experimental (Ignacio Del Villar et al. 2012). 40

Fig. 1.17. Espectros en transmisión para dos espesores diferentes (750 y 1200 nm) de recubrimientos de PAH/PAA sobre CRMMF (el índice de refracción externo es 1.321): (a) teórico, (b) experimental (Ignacio Del Villar et al. 2012). 40

Fig. 1.18. Longitudes de onda de los LMRs en función del espesor de *thin film* para dos materiales diferentes: PAH/PAA y TiO₂/PSS (el índice de refracción externo es 1.321). Datos simulados en línea continua y datos experimentales en cuadrados (Ignacio Del Villar et al. 2012). 42

Fig. 1.19. $S_{thickness}$ en función del índice de refracción del *thin film* (el SMRI es 1.321) (Ignacio Del Villar et al. 2012). 43

Fig. 1.20. Longitud de onda del LMR en función del espesor del *thin film* para dos SMRI diferentes: 1.321 y 1.421, (el índice de refracción del *thin film* es el del TiO₂/PSS) (Ignacio Del Villar et al. 2012). 44

Fig. 1.21. $S_{thickness}$ en función del SMRI (el índice de refracción del *thin film* es el del TiO₂/PSS) (Ignacio Del Villar et al. 2012). 45

Fig. 1.22. Espectro en transmisión para diferentes índices de refracción. El índice de refracción real es el del TiO₂/PSS. El índice de refracción imaginario varía entre 0.004 y 0.04. El SMRI es 1,321 con un espesor de *thin film* de 333 nm (Ignacio Del Villar et al. 2012). 46

Fig. 1.23. Longitud de Onda de los LMRs en función del índice de refracción del *thin film* para dos espesores de *thin film* de: 236 and 1200 nm. El SMRI es 1,321 (agua) (Ignacio Del Villar et al. 2012). 47

Fig. 1.24. $S_{coatingindex}$ en función de (a) espesor del *thin film* y (b) SMRI (el espesor del *thin film* es de 600 nm) (Ignacio Del Villar et al. 2012). 48

Fig. 1.25. Longitud de onda de los LMRs en función del índice de refracción del <i>thin film</i> para dos valores de SMRI diferentes: 1.321 y 1.421. Espesor del <i>thin film</i> : 600 nm (Ignacio Del Villar et al. 2012).	50
Fig. 1.26. Longitud de onda del LMR en función del SMRI para dos espesores de <i>thin film</i> diferentes: 48 y 1200 nm. El índice de refracción del recubrimiento es el del: TiO ₂ /PSS (Ignacio Del Villar et al. 2012).	51
Fig. 1.27. S _{SMRI} en función del espesor de <i>thin film</i> . El espesor del recubrimiento es de 600 nm (Ignacio Del Villar et al. 2012).	52
Fig. 1.28. Longitud de onda del LMR en función del SMRI para dos índices de refracción de <i>thin film</i> diferentes: 1.55 y 2. El espesor del <i>thin film</i> es 600 nm (Ignacio Del Villar et al. 2012).	53
Fig. 1.29. S _{SMRI} en función del índice de refracción del <i>thin film</i> . El espesor del recubrimiento es de 600 nm (Ignacio Del Villar et al. 2012).	54
Fig. 2.1. Diferentes etapas del proceso de deposición mediante recubrimiento por dip- coating	62
Fig. 2.2. Diagrama de Flujo del proceso de fabricación de recubrimientos mediante dip-coating.	64
Fig. 2.3. Imágenes SEM de diferentes recubrimientos de a) ITO, b) In ₂ O ₃ y c) SnO ₂ en núcleos de fibra óptica después de 10 inmersiones.	65
Fig. 3.1. Representación esquemática del proceso de deposición por Sputtering.	93
Fig. 3.2. Diagrama de Flujo del proceso de fabricación de recubrimientos mediante sputtering.	97
Fig. 3.3. Imágenes SEM de recubrimientos de In ₂ O ₃ en núcleos de fibra óptica para tiempos de deposición de (a) 30segundos, (b) 3 minutos y (c) 4 minutos.	99